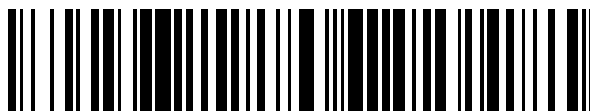


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 711 625**

51 Int. Cl.:

C11C 3/04 (2006.01)

C10L 1/02 (2006.01)

C07C 67/03 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.08.2007 E 07016033 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.01.2019 EP 1889899**

54 Título: **Producción de biodiesel y glicerina a partir de materias primas con alto contenido en ácidos grasos libres**

30 Prioridad:

15.08.2006 US 504828

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

06.05.2019

73 Titular/es:

**REG SENECA, LLC (100.0%)
416 S. Bell Avenue
Ames, IA 50010, US**

72 Inventor/es:

**JACKAM, JOHN P.;
PIERCE, JOEL M.;
JONES, JEFFREY D. y
TALLEY, RICHARD H.**

74 Agente/Representante:

TEMIÑO CENICEROS, Ignacio

ES 2 711 625 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Producción de biodiesel y glicerina a partir de materias primas con alto contenido en ácidos grasos libres

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a procesos mejorados para la producción de biodiesel.

Antecedentes de la invención

Existe un interés continuo y creciente en el uso de recursos renovables como reemplazo para los productos químicos derivados del petróleo. Los ésteres de alquilo de ácidos grasos (FAAE) producidos a partir de grasas y aceites se han investigado como reemplazo para tales materiales derivados del petróleo, en particular el combustible diésel. Se conoce desde hace tiempo que los triglicéridos de grasas y aceites se pueden usar como combustibles para motores diésel. Sin embargo, por lo general tal uso da como resultado el fallo del motor. Se han propuesto remedios para tal fallo del motor en el que se realiza la conversión de ácidos grasos, encontrados en los lípidos, en ésteres simples, tales como ésteres de metilo y etilo. Véase, por ejemplo, el proceso que se describe en el documento de Patente de Estados Unidos n.º 6.398.707. Un cuerpo cada vez mayor de evidencias indica que estos ésteres tienen un buen desempeño en motores diésel básicamente sin modificar y que tales ésteres pueden reducir de forma eficaz la producción de contaminantes formados por partículas y de hidrocarburos con respecto al combustible diésel del petróleo. Se aplica el término "biodiesel" a estos ésteres.

Los procesos para la producción de biodiesel se conocen desde hace muchos años. Por ejemplo, el documento de Patente de Estados Unidos n.º 4.164.506 desvela una síntesis de biodiesel en la que se someten ácidos grasos a catálisis ácida. La conversión de triglicéridos con catálisis básica se describe en los documentos de Patente de Estados Unidos con números 2.383.601 y 2.494.366. La conversión tanto de ácidos grasos libres como de triglicéridos con catálisis enzimática se desvela en los documentos de Patente de Estados Unidos con números 4.956.286, 5.697.986 y 5.713.965. Sin embargo, ninguno de estos procesos aborda completamente la producción de biodiesel a partir de materias primas con alto contenido en ácidos grasos libres de bajo valor.

Un análisis económico de cualquier proceso para la producción de biodiesel indica que el coste de materias primas es la mayor parte del coste de producción para el biodiesel. Aunque una materia prima con un 15 por ciento en peso de ácidos grasos libres (FFA) es el mayor contenido que ha propuesto manejar cualquier proceso comercial actual, los productores (con el fin de ahorrar costes) preferirían usar materias primas que tuvieran un contenido de FFA de hasta un 100 por ciento en peso.

Además, la mayoría de los procesos de la técnica anterior son poco atractivos debido a que se basan en la esterificación catalizada por ácidos de ácidos grasos. La catálisis ácida no es adecuada para procesar materias primas que contienen tales concentraciones de FFA por dos razones principales. En primer lugar, se requiere una cantidad en exceso de catalizador ácido con el fin de convertir completamente materias primas que tienen un alto contenido de FFA. Dado que el catalizador ácido se debe neutralizar antes del procesamiento de los glicéridos, el aumento de carga de catalizador da como resultado una cantidad excesiva de sal generada. Además, tales procesos generan un gran volumen de agua residual como se desvela en los documentos de Patente de Estados Unidos con números 4.303.590, 5.399.731 y 6.399.800.

Aunque la catálisis enzimática se ha informado en la bibliografía para la esterificación de ácidos grasos libres, es desventajosa debido a la inhibición de los productos de reacción por la presencia del agua que resulta cuando se esterifican los ácidos grasos libres de la materia prima con enzimas. Otro problema que evidencia el procesamiento enzimático es el alto coste de los catalizadores enzimáticos. Además, la catálisis enzimática tiene una vida limitada.

Para evitar una operación en dos fases en un lecho empaquetado u otras configuraciones de reacción, algunos procesos convencionales para la producción de biodiesel usan codisolventes volátiles y tóxicos. Tal proceso se desvela en el documento de Patente de Estados Unidos n.º 6.642.399 B2. El uso de codisolventes volátiles y tóxicos es medioambientalmente inaceptable.

Además, algunos procesos de la técnica anterior para la producción de biodiesel emplean agua para lavar la glicerina y las sales residuales de los FAAE. Sin embargo, esto genera un gran volumen de agua residual y aumenta el riesgo de formación de emulsiones de FAAE, como se desvela en el documento de Patente de Estados Unidos n.º 5.399.731.

Además, el documento de Patente GB 612.667 desvela mejoras en o relacionadas con los métodos de alcoholisis de materiales grasos de baja calidad.

El documento de Patente GB 587.532 se refiere a un proceso para la retirada de productos de reacción deseados de mezclas de reacción obtenidas mediante la alcoholisis de glicéridos grasos y a un proceso para la recuperación por separado de glicerina y ésteres de alquilo o ésteres de alcoholes polihídricos y alcohol sin reaccionar en un estado

básicamente puro a partir de dichas mezclas.

El documento de Patente de Estados Unidos n.º 5.434.279 desvela un proceso para la preparación de ésteres de ácidos grasos de alcoholes monohídricos de cadena corta.

Lago, R C A *et al.* desvela la extracción y transesterificación de aceites vegetales con etanol (Oleagineux, París, FR, vol. 40, n.º 3, 1985, páginas 147-154).

El documento de solicitud de Patente de Estados Unidos n.º 2006/0074256 A1 desvela un proceso de biodiesel capaz de producir un biodiesel de éster de monoalquilo.

El documento de Patente EP 2 049 461 A1 desvela un proceso para la producción de biodiesel.

Para ganar cuota de mercado en la industria de los combustibles, el biodiesel debe tener un precio competitivo con el diésel de hidrocarburo convencional. Para ser competitivo en precio, la producción de biodiesel debe ser económicamente rentable. Un aumento de la rentabilidad requiere que la industria del biodiesel se beneficie de un menor coste de materias primas. Además, los rendimientos globales de biodiesel a partir de grasas y aceites deben ser elevados. Un aumento del rendimiento es un criterio muy importante dado que los costes de materias primas se aproximan a dos terceras partes del coste total de la producción de biodiesel.

Por lo tanto, necesitan desarrollarse mejoras en los procesos para la producción de biodiesel que den como resultado un aumento de rendimiento de biodiesel a partir de las materias primas y que minimicen los productos secundarios indeseables. Necesitan desarrollarse procesos alternativos que no requieran altas presiones o catalizadores ácidos. Tales procesos no deberían utilizar codisolventes tóxicos o agua para la extracción de impurezas. Tales procesos también necesitan producir un alto rendimiento de biodiesel así como emplear materias primas baratas. Además, tales materias primas necesitan tener un alto contenido de FFA con el fin de ser competitivas con el petrodiesel.

Sumario de la invención

Se desvela un proceso que combina varias operaciones unitarias en un proceso económico y único para la conversión de ácidos grasos libres en glicéridos y la posterior conversión de los glicéridos en glicerina y FFAE. Los ésteres de alquilo de ácidos grasos de la invención producidos de acuerdo con la invención son por lo general ésteres de metilo de ácidos grasos aunque se pueden producir otros ésteres de alquilo de ácidos grasos.

La invención se refiere a un proceso para convertir materias primas de alto contenido en ácidos grasos libres (FFA) de bajo valor en biodiesel y glicerina de alta calidad a precio de mercado comparable al de los combustibles diésel derivados del petróleo. Para ello, el proceso de la invención se aparta básicamente de los conceptos y diseños convencionales de la técnica anterior. Al hacerlo de ese modo, el proceso de la invención proporciona un proceso y aparato desarrollado principalmente con el fin de producir ésteres de alquilo de ácidos grasos y glicerina de alta calidad a partir de cualquier materia prima de alto contenido en ácidos grasos libres de bajo valor.

Para solucionar el problema técnico identificado anteriormente, se sugiere un proceso para producir biodiesel a partir de glicéridos de acuerdo con la reivindicación 1.

En un aspecto preferente de la invención, se someten corrientes enriquecidas en ésteres de alquilo de ácidos grasos a etapas de tratamiento sucesivas de destilación y/o separación no evaporativa con el fin de maximizar el rendimiento de recuperación de biodiesel purificado.

Otro aspecto preferente de la invención se refiere a la separación y la purificación de productos secundarios principales de la producción de biodiesel para hacer que la glicerina tenga un nivel de pureza mayor de un 95 o un 99,7 por ciento, con niveles no detectables de alcohol y menos de un 0,5 por ciento peso/peso (p/p) de sales.

La invención también se refiere preferentemente al tratamiento de una corriente de productos secundarios (de la que se ha separado el biodiesel) con el fin de maximizar el rendimiento de recuperación de biodiesel purificado.

La invención se refiere además a la minimización de las corrientes de residuos durante las operaciones normales, al uso de condiciones de operación (tales como presiones) inferiores a otros procesos de biodiesel comerciales, al no uso de codisolventes tóxicos y a la producción de un producto secundario de glicerina de alta calidad.

En una realización preferente, el proceso es un proceso continuo.

Las etapas principales del proceso incluyen la transesterificación de una corriente de glicerina con un alcohol, preferentemente en presencia de un catalizador básico, para convertir los glicéridos en ésteres de alquilo de ácidos grasos y glicerina.

Los ésteres de alquilo de ácidos grasos se separan a continuación de la glicerina para producir una primera fase líquida que contiene una corriente rica en ésteres de alquilo de ácidos grasos y una segunda fase líquida que contiene una corriente rica en glicerina.

- 5 La corriente rica en ésteres de alquilo de ácidos grasos se somete a continuación a una primera destilación o a un proceso de separación no evaporativo. De acuerdo con la invención, la corriente rica en ésteres de alquilo de ácidos grasos se somete a destilación reactiva, en la que la corriente experimenta tanto separación como reacción química. Por medio de la destilación reactiva, la corriente se separa en (i.) una fracción de fondo o corriente de biodiesel que comprende una pluralidad de ésteres de alquilo de ácidos grasos; y (ii.) una fracción de cabecera (compuesta principalmente por alcohol, una primera corriente de alcohol húmedo), mientras que simultáneamente reaccionan químicamente dos o más componentes de la corriente conjuntamente de un modo tal que se retiren las impurezas indeseadas en una o más corrientes de salida. Tal destilación reactiva aumenta, por ejemplo, la cantidad producida de glicéridos que salen de la columna de destilación mientras que aumenta la pureza del biodiesel que sale de la columna de destilación. El biodiesel que sale de la columna de destilación se puede separar en una corriente de biodiesel purificada y una corriente de producto secundario.

- La corriente de biodiesel que sale de la primera columna de destilación se puede someter además a una segunda destilación o a una separación no evaporativa con el fin de producir una segunda corriente de biodiesel purificada junto con una segunda corriente de combustible de producto secundario. La segunda destilación preferente se produce en un evaporador de película delgada agitada o un evaporador de película delgada en caída u otro de tales dispositivos de evaporación. La separación no evaporativa es por lo general una técnica de separación física, tal como cristalización por congelación, arrastre de vapor o separación líquido-líquido. Se puede separar además una corriente de ácidos grasos libres y/o una corriente enriquecida en glicerina de la segunda corriente de combustible de producto secundario y a continuación reintroducirla en el proceso para la producción de ésteres de alquilo de ácidos grasos.

- La corriente rica en glicerina de la segunda fase líquida puede purificarse además para producir un producto de glicerina purificado y una (segunda) corriente de alcohol húmedo. Una parte del producto de glicerina purificado se puede reciclar a continuación en un reactor de glicerólisis (en un proceso de glicerólisis que se describe con mayor detalle posteriormente) para la reacción con los ácidos grasos libres.

- Las corrientes de alcohol húmedo se pueden purificar, preferentemente de forma continua, para producir un producto de alcohol purificado. Además, al menos una parte del producto de alcohol purificado se puede reciclar en un reactor de transesterificación para reacción con los glicéridos.

- La neutralización de la corriente alcalina, formada durante el proceso de transesterificación catalizado con álcali, puede transcurrir mediante la adición de un ácido mineral o más preferentemente un ácido orgánico a la corriente. La neutralización se puede producir por adición del ácido a la corriente de efluente de transesterificación directamente o a la corriente rica en ésteres de alquilo de ácidos grasos y/o la corriente rica en glicerina después de que tales corrientes se hayan separado de la corriente de efluente de transesterificación.

Breve descripción de las figuras

- Las características de la invención se entenderán mejor por referencia a las figuras acompañantes que ilustran las realizaciones preferentes de la presente invención. En las figuras:

La Figura 1 es un diagrama de flujo esquemático de un proceso que no está de acuerdo con la invención.

- La Figura 2 es un diagrama de bloques esquemático de un sistema de producción de biodiesel que no está de acuerdo con la invención;

la Figura 3 es un diagrama de bloques esquemático que muestra las etapas básicas de la producción de biodiesel de acuerdo con el proceso de la invención;

- la Figura 4 es un diagrama de flujo esquemático del proceso de la invención en el que se usa ácido mineral en la neutralización del catalizador alcalino usado durante la transesterificación; y

la Figura 5 es un diagrama de flujo esquemático del proceso de la invención en el que se usa un ácido orgánico en la neutralización del catalizador alcalino usado durante la transesterificación;

- la Figura 6 es un diagrama de bloques esquemático que demuestra la destilación reactiva de una cadena rica en ésteres de alquilo de ácidos grasos después de la separación de la corriente de efluente de transesterificación, como se expone en el Ejemplo n.º 6.

- La Figura 7 es un diagrama de bloques esquemático que ilustra el reciclado de la corriente de una corriente de producto secundario para la recuperación adicional de ésteres de alquilo de ácidos grasos.

La Figura 8 es un diagrama de bloques esquemático del proceso de la invención que ilustra el uso de un separador no evaporativo para generar corrientes enriquecidas en ésteres de alquilo de ácidos grasos, glicéridos y ácidos grasos libres a partir de las que se puede recuperar biodiesel refinado.

5 La Figura 9 es un diagrama esquemático que ilustra el refinado de biodiesel en el que se trata una corriente de biodiesel en un dispositivo evaporativo, tal como un evaporador de película delgada agitada o un evaporador de película delgada en caída, para la recuperación adicional de ésteres de alquilo de ácidos grasos.

10 La Figura 10 es un diagrama esquemático que demuestra una realización de la invención en la que el producto secundario (combustible) separado de una corriente de biodiesel se recicla adicionalmente en un dispositivo evaporativo, tal como un evaporador de película delgada agitada o un evaporador de película delgada en caída, para la recuperación adicional de ésteres de alquilo de ácidos grasos.

15 La Figura 11 muestra otra realización de la invención en la que la corriente de producto secundario (combustible), separada del biodiesel purificado, se separa adicionalmente para la recuperación adicional de ésteres de alquilo de ácidos grasos.

20 La Figura 12 ilustra una realización de la invención en la que se puede dirigir una corriente de biodiesel a un separador no evaporativo, se puede separar en una corriente enriquecida de ácidos grasos y a continuación se puede redirigir a un segundo dispositivo evaporativo para purificación.

Descripción detallada de las realizaciones preferentes

25 En el proceso de la invención, se prepara biodiesel por reacción de glicéridos con un alcohol en un reactor de transesterificación para producir ésteres de alquilo de ácidos grasos. Esta reacción se produce por lo general en presencia de un catalizador alcalino. El alcohol es por lo general un alcohol C₁-C₅, preferentemente metanol.

30 La corriente de efluente de transesterificación resultante se separa a continuación en una corriente rica en ésteres de alquilo de ácidos grasos y una corriente rica en glicerina. Cada una de estas corrientes se puede purificar a continuación o someter a un proceso de separación adicional con el fin de maximizar la eficacia en la recuperación de biodiesel, glicerina y alcohol. Las corrientes de producto secundario (combustible), separadas del biodiesel purificado, se pueden someter adicionalmente a un procesamiento adicional con el fin de maximizar la eficacia de la recuperación de biodiesel.

35 La corriente de efluente de transesterificación alcalina formada durante el proceso de transesterificación catalizado por álcali se puede tratar directamente con un agente de neutralización, tal como un ácido mineral o un ácido orgánico. Alternativamente, el agente de neutralización se puede añadir a la corriente rica en ésteres de alquilo de ácidos grasos y/o la corriente rica en glicerina después de que las corrientes se hayan separado de la corriente de efluente de transesterificación. Los ésteres de alquilo de ácidos grasos se recuperan de esta corriente de pH ajustado.

Después de la neutralización, la corriente neutralizada se puede purificar adicionalmente, tal como mediante destilación o fraccionamiento.

45 El proceso de la invención puede consistir además en una etapa de esterificación en la que una materia prima de ácidos grasos libres se convierte en primer lugar en glicéridos. Los glicéridos resultantes se introducen a continuación en el reactor de transesterificación.

50 El uso del ácido como agente de neutralización convierte los jabones, formados en el reactor de transesterificación, en ácidos grasos libres. El jabón se forma por acción de una sustancia cáustica con ácidos grasos en el reactor de transesterificación. La presencia del jabón hace muy difícil efectuar la separación de fase entre los ésteres de alquilo de ácidos grasos y la solución de glicerina, agua, alcohol y sal. Como resultado, el jabón forma una emulsión y retiene gran cantidad de los ésteres de alquilo de ácidos grasos en la fase rica en glicerina. Por lo tanto, la purificación de esta fase rica en glicerina es complicada debido a la presencia del jabón y disminuye el rendimiento de ésteres de alquilo.

55 Una visión de conjunto del proceso de la invención se puede presentar en la Figura 3 en la que una materia prima 1 que contiene ácidos grasos libres se introduce en un reactor 2 de glicerólisis con glicerina en el que los ácidos grasos libres se convierten en glicéridos. Los glicéridos se introducen a continuación en un reactor 4 de transesterificación con alcohol en el que los glicéridos se transesterifican para formar ésteres de alquilo de ácidos grasos y glicerina. La corriente 3 de alcohol/álcali se puede introducir en el reactor 4 de transesterificación en forma de una mezcla combinada de catalizador alcalino y alcohol o, alternativamente, el catalizador alcalino y el alcohol se pueden introducir en el reactor de transesterificación en forma de corrientes separadas al reactor 4 de transesterificación. La corriente 4a de efluente de transesterificación o una parte de la misma se neutraliza a continuación durante la etapa 5 de neutralización/separación de fase, antes o después de que la corriente 5a de efluente se separe en una corriente rica en ésteres de alquilo de ácidos grasos y una corriente rica en glicerina.

Finalmente, el alcohol, la glicerina y el biodiesel se pueden refinar en la etapa 6 de refinado de alcohol, la etapa 7 de refinado de glicerina y la etapa 8 de refinado de biodiesel, respectivamente. Por lo general, el alcohol sale del sistema en forma de una pequeña porción de una corriente 9a de residuos o se recicla a través del flujo 11 de vuelta al reactor de transesterificación. La glicerina refinada se aísla en una corriente 13 de glicerina de calidad técnica y/o se puede reciclar de vuelta a través del flujo 15 al reactor 2 de glicerólisis. La corriente 9b de residuos puede contener cierta cantidad de glicerina sin refinar. De acuerdo con la invención, los ésteres de alquilo se refinan en la etapa 8 de refinado de biodiesel mediante destilación reactiva para producir la corriente 18 de biodiesel purificado y la corriente 19 de residuos que puede ser útil, por ejemplo, como combustible para un quemador.

Como se ilustra en la Figura 7, al menos una parte de la corriente 19 de residuos se puede reintroducir en el proceso previo, por ejemplo en forma de la corriente 351, en la etapa 8 de refinado de biodiesel para recuperar adicionalmente ésteres de metilo de ácidos grasos, o en el reactor 4 de transesterificación para transesterificar glicéridos en ésteres de metilo de ácidos grasos, o en el reactor 2 de esterificación para esterificar ácidos grasos.

Alternativamente, como se ilustra en la Figura 8, al menos una parte 351 de la corriente 358 de residuos se puede separar en (i.) la corriente 371 enriquecida en ésteres de alquilo de ácidos grasos y (ii.) la corriente 376 enriquecida en glicéridos y/o la corriente 374 enriquecida en ácidos grasos libres en el separador 370. La corriente 371 enriquecida en ésteres de alquilo de ácidos grasos se puede reintroducir a continuación en la etapa 8 de refinado de biodiesel. Las corrientes enriquecidas 376 de glicéridos y/o 374 de ácidos grasos libres se pueden reintroducir a continuación en el reactor 4 de transesterificación y/o el reactor 2 de transesterificación.

El proceso de la invención puede ser un proceso continuo. Por ejemplo, un proceso continuo, en el que se llevan a cabo una o más de las siguientes etapas de forma continua, es evidente a partir de la descripción que se proporciona en el presente documento:

- (1) el acondicionamiento óptimo de una materia prima que contiene ácidos grasos por calentamiento, mezcla y filtración;
- (2) hacer reaccionar de forma continua los ácidos grasos libres de la materia prima con glicerina en un reactor de glicerólisis o esterificación para producir glicéridos;
- (3) hacer reaccionar los glicéridos en un reactor de transesterificación con alcohol para obtener ésteres de alquilo de ácidos grasos y glicerina. Esta reacción se produce preferentemente en presencia de un catalizador alcalino;
- (4) separar (por ejemplo, mediante separación gravitatoria de dos fases relativamente inmiscibles) los ésteres de alquilo de ácidos grasos y la glicerina de la corriente de efluente de transesterificación para producir una corriente rica en ésteres de alquilo de ácidos grasos y una corriente rica en glicerina;
- (5) purificar la corriente rica en ésteres de alquilo de ácidos grasos mediante destilación reactiva en la que una reacción en la columna de destilación o fraccionamiento ayuda a la reducción de las impurezas indeseadas tales como glicerina. El éster de alquilo de ácidos grasos purificado es aceptable para su uso como biodiesel;
- (6) purificar la corriente rica en glicerina, preferentemente mediante el uso de un ácido orgánico, tal como un ácido orgánico débil tal como ácido acético, ácido fórmico o ácido propiónico, y recuperar alcohol de la corriente. La glicerina purificada se puede introducir a continuación en el reactor de glicerólisis;
- (7) purificar las corrientes de alcohol húmedo que resultan de las etapas (5) y (6) anteriores y retirar el agua de las corrientes; y
- (8) reciclar al menos una parte del alcohol purificado al reactor de transesterificación para reacción con la glicerina.

El proceso puede consistir además en someter la corriente de biodiesel de la etapa (5) a una separación adicional mediante una segunda separación por destilación o no evaporativa con el fin de obtener una corriente de biodiesel más purificada (o segunda corriente de biodiesel purificado) y una segunda corriente de combustible de producto secundario.

Como otra opción, la corriente de biodiesel de la etapa (5) se puede separar adicionalmente en un separador no evaporativo en (i) una corriente enriquecida de ésteres de alquilo de ácidos grasos y (ii) una corriente enriquecida de glicéridos y/o ácidos grasos libres. Los separadores no evaporativos preferentes para uso aquí incluyen procesos de cristalización por congelación y procesos de separación líquido-líquido.

La corriente enriquecida en ésteres de alquilo de ácidos grasos, que resulta de esta separación, se puede combinar a continuación con la corriente de biodiesel de la etapa (5) y a continuación someterse a la segunda separación por destilación o no evaporativa. La corriente enriquecida en glicéridos y ácidos grasos libres se puede reintroducir a continuación en reactores de transesterificación o esterificación.

La materia prima, a partir de la que se puede producir el biodiesel, contiene por lo general una pluralidad de ácidos grasos libres. La materia prima contiene por lo general entre aproximadamente un 3 a aproximadamente un 100 por ciento en peso de ácidos grasos libres y, opcionalmente, una grasa y aceite.

Por lo general, la materia prima es una materia prima lipídica. La materia prima de ácidos grasos libres para su uso en la invención puede ser un material lipídico de baja calidad obtenido a partir de grasas animales y aceites

vegetales, incluyendo grasas y aceites reciclados. Por ejemplo, la materia prima para la producción de combustible biodiesel puede ser una materia prima de grasa, tal como una grasa de desecho o una grasa amarilla. Tales materiales lipídicos de baja calidad son muy complejos y por lo general son difíciles de procesar económicamente usando el estado actual de los procesos de la técnica debido a sus altos niveles de ácidos grasos libres (que varían de unos pocos puntos porcentuales a un 50 por ciento, y mayor). Además, tales materiales contienen material no procesable y contaminantes que se deben retirar antes del procesamiento o durante el refinado de los productos.

La materia prima se puede introducir en primer lugar en un vaso o reactor de acondicionamiento que sea operativo para calentar, mezclar y/o filtrar la materia prima para producir una materia prima acondicionada. La materia prima se puede filtrar a continuación, tal como mediante el uso de un tamiz itinerante.

Después de la filtración, se puede medir la concentración de ácidos grasos libres en la materia prima lipídica acondicionada. Opcionalmente, la concentración de ácidos grasos libres en la materia prima acondicionada se puede medir de forma continua durante todo el proceso. Las mediciones se pueden realizar con un dispositivo de medición de ácidos grasos libres en línea, tal como un dispositivo de valoración o un espectrofotómetro de infrarrojo cercano, que sea operativo para cuantificar la concentración de los ácidos grasos libres en la materia prima acondicionada.

Durante el acondicionamiento, la materia prima se puede calentar a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 35 °C a aproximadamente 65 °C, preferentemente entre aproximadamente 55 °C y aproximadamente 65 °C, mientras se mezcla. Por lo general, está presente una mezcla uniforme de glicéridos, ácidos grasos libres y materiales insaponificables en la materia prima acondicionada.

Durante la glicerólisis, se usa glicerina como reactivo para convertir los ácidos grasos libres de la materia prima en glicéridos (mono, di, y triglicéridos). La reacción de los ácidos grasos libres de la materia prima se produce por lo general en ausencia de catalizador. En el reactor de glicerólisis, los ácidos grasos libres de la materia prima se mezclan y reaccionan de forma continua con glicerina a una temperatura y presión apropiadas para obtener una corriente de efluente de reactor de glicerólisis que contiene generalmente menos de aproximadamente un 0,5 por ciento en peso de ácidos grasos libres y una pluralidad de glicéridos. La glicerólisis se produce preferentemente en ausencia tanto de catalizador como de codisolvente.

La glicerina, por lo general un producto de glicerina purificado, se añade normalmente al reactor de glicerólisis en una cantidad que es mayor que la cantidad estequiométrica de glicerina requerida para la reacción de glicerólisis. La cantidad de glicerina introducida en el reactor de glicerólisis está generalmente en una proporción estequiométrica de aproximadamente un 35 por ciento a aproximadamente un 400 por ciento de glicerina con respecto a ácidos grasos libres con el fin de obtener los glicéridos. En una realización preferente, la cantidad de glicerina añadida al reactor de glicerólisis está en una cantidad en el intervalo de aproximadamente un 300 por ciento de la cantidad estequiométrica de ácidos grasos libres de la materia prima.

Preferentemente, la glicerólisis se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 150 °C a aproximadamente 250 °C, por lo general de aproximadamente 180 °C a aproximadamente 250 °C, más habitualmente de aproximadamente 180 °C a 230 °C. La reacción transcurre por lo general con agitación. La reacción se lleva a cabo por lo general además a una presión de aproximadamente 0,69 kPa (0,1 libras por pulgada cuadrada absolutas) a aproximadamente 103,4 kPa (15 libras por pulgada cuadrada absolutas), más habitualmente a aproximadamente 13,8 kPa (2 libras por pulgada cuadrada absolutas).

La reacción de los ácidos grasos libres y la glicerina se produce por lo general en presencia de un catalizador tal como ZnCl_2 , pero en una realización preferente se lleva a cabo en ausencia de catalizador. La corriente de efluente del reactor de glicerólisis puede contener menos de un 0,5 por ciento en peso de ácidos grasos libres y una pluralidad de glicéridos.

La glicerólisis es por lo general una reacción continua. La reacción continua de los ácidos grasos libres de la materia prima con glicerina para producir glicéridos en el reactor de glicerólisis se puede llevar a cabo en respuesta a una señal del dispositivo de medición de ácidos grasos o espectrofotómetro en línea.

Durante la glicerólisis, se retira agua; estando los glicéridos producidos básicamente exentos de agua. Por lo general, el agua se retira de forma continua del reactor de glicerólisis en forma de vapor a través de una columna de fraccionamiento o una purga en el cabezal del reactor. Preferentemente, el vapor purgado del reactor de glicerólisis se fracciona para producir tres corrientes, una primera fracción que tiene una alta concentración de materiales insaponificables elaborados a partir de la materia prima que se condensan en forma de una corriente líquida, una segunda fracción que es una fracción líquida que tiene una alta concentración de glicerina, y una fracción de vapor y una tercera fracción líquida que tiene una alta concentración de agua. La fracción líquida que contiene la glicerina se puede devolver a continuación al reactor de glicerólisis.

El reactor de glicerólisis puede consistir en dos o más reactores de tanque agitado continuo operados en serie. El tiempo de residencia de tales reactores es por lo general de aproximadamente 30 a no más de aproximadamente

500 minutos, y preferentemente no más de 200 minutos.

Se hace reaccionar una pluralidad de glicéridos contenidos en la corriente de efluente de glicerólisis con un alcohol en el reactor de transesterificación, tal como un reactor de tanque agitado continuo. En esta reacción, los glicéridos en la corriente de efluente del reactor de glicerólisis se transesterifican en ésteres de alquilo de ácidos grasos y glicerina. La transesterificación transcurre a una temperatura y presión apropiadas para producir la corriente de efluente de reactor de transesterificación deseada.

La transesterificación, que es preferentemente un proceso continuo, se produce en presencia de un catalizador básico. Los catalizadores básicos adecuados incluyen catalizadores alcalinos tales como hidróxido de potasio e hidróxido de sodio. El catalizador alcalino se puede añadir al reactor de transesterificación en una cantidad suficiente para catalizar la reacción. Por lo general, la cantidad de alcohol añadida al reactor de transesterificación es de aproximadamente de 1 mol a 5 moles de alcohol con respecto a cada mol de la parte de ácido graso de los triglicéridos presentes en la corriente de entrada del reactor de transesterificación. Más habitualmente, la proporción es aproximadamente 2 moles de alcohol por cada mol de la parte de ácido graso presente en los glicéridos introducidos en el reactor de transesterificación. El catalizador, por lo general hidróxido de potasio, se añade en una proporción de aproximadamente un 0,5 % a un 3 % en peso de catalizador con respecto al peso de glicéridos, más habitualmente aproximadamente un 1 %.

Alternativamente, se puede añadir un alcóxido, tal como metilato de potasio, al reactor de transesterificación para facilitar la catálisis básica. Como tal, la rápida conversión de glicéridos en ésteres de alquilo se puede producir en presencia de un alcóxido cáustico, tal como catalizadores de metóxido cáustico.

La reacción de transesterificación se produce por lo general a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 25 °C a aproximadamente 65 °C, preferentemente de aproximadamente 50 °C a aproximadamente 60 °C, y a una presión de aproximadamente 99,97 kPa (14,5 psia) a aproximadamente 24993,5 kPa (3625 psia). El alcohol se añade normalmente al reactor de transesterificación en una cantidad que es mayor que la cantidad estequiométrica del alcohol requerida para la reacción de transesterificación catalizada con álcali. Por ejemplo, el alcohol se puede añadir al reactor de transesterificación en una cantidad igual a aproximadamente un 200 por ciento de la cantidad estequiométrica de alcohol requerida para la reacción catalizada.

Preferentemente, se realizan múltiples adiciones de alcohol o catalizador al reactor de transesterificación.

El reactor de transesterificación contiene por lo general al menos dos reactores de tanque agitado continuo que se operan en serie. Cada uno de los reactores de tanque tiene por lo general un tiempo de residencia de aproximadamente 5 minutos a aproximadamente 90 minutos, por lo general aproximadamente 60 minutos. La corriente de efluente de reactor de transesterificación resultante contiene un éster de alquilo de ácido graso y glicerina. Preferentemente, al menos una parte de la glicerina se retira del reactor de transesterificación antes de que la pluralidad de glicéridos se haga reaccionar con el alcohol.

A continuación se puede separar una pluralidad de los ésteres de alquilo de ácidos grasos resultantes de la glicerina en la corriente de efluente de transesterificación. La separación en dos fases inmiscibles distintas, es decir, una primera fase líquida en la que se puede concentrar la pluralidad de ésteres de alquilo de ácidos grasos y una segunda fase líquida en la que se puede concentrar la glicerina, depende por lo general de las diferencias de densidades en las dos fases y emplea fuerza gravitatoria y/o fuerza centrífuga. Por lo general, las dos fases se separan a una temperatura de aproximadamente 25 °C a aproximadamente 65 °C para producir una corriente rica en ésteres de alquilo de ácidos grasos y una corriente rica en glicerina. Este proceso de separación puede ser una operación continua y se puede llevar a cabo en un clarificador o por medio de una membrana de filtración.

De acuerdo con la invención, la corriente rica en ésteres de alquilo de ácidos grasos se somete a destilación reactiva en la etapa 8 de refinado de biodiesel para separar la corriente rica en ésteres de alquilo de ácidos grasos en una fracción de fondo, una fracción de cabecera (que comprende principalmente alcohol en exceso) y una corriente de producto de ésteres de alquilo de ácidos grasos. Tal separación utiliza las diferencias en las presiones de vapor de los componentes de la corriente rica en ésteres de alquilo de ácidos grasos y la pérdida reactiva de glicerina. Las condiciones en la columna de destilación o fraccionamiento incluyendo las condiciones de temperatura y presión, simultáneamente con y en el mismo vaso en el que se produce dicha separación, estimulan que se produzca una reacción química. La destilación reactiva en la realización representada en la Figura 6 disminuye la concentración de glicerina y aumenta la cantidad de glicéridos que salen de la columna. De ese modo, la destilación reactiva aumenta la eficacia del proceso de producción.

El resultado final de la destilación reactiva es que la cantidad de glicerina vista en la corriente de efluente de transesterificación, o la primera fase líquida, es mayor que la cantidad total de glicerina que sale de la columna de destilación o fraccionamiento. Esto es atribuible a la reacción de la glicerina con ácidos grasos libres y/o ésteres de alquilo de ácidos grasos en la columna de destilación reactiva para formar glicéridos.

Preferentemente, la fracción de cabecera producida por la columna de destilación de ésteres de alquilo de ácidos

grasos es una (primera) corriente de alcohol que comprende básicamente el alcohol. Preferentemente, la fracción de fondo comprende impurezas que tienen un alto punto de ebullición, materiales insaponificables, monoglicéridos, diglicéridos, triglicéridos y ácidos grasos.

- 5 Preferentemente, la columna de destilación o la columna de fraccionamiento de ésteres de alquilo de ácidos grasos se opera a una presión inferior a aproximadamente 103,4 kPa (15 libras por pulgada cuadrada absolutas). Más preferentemente, la columna de destilación o la columna de fraccionamiento de ésteres de alquilo de ácidos grasos se opera a una presión en el intervalo de aproximadamente 0,69 kPa (0,1 libras por pulgada cuadrada absolutas) a aproximadamente 20,7 kPa (3 libras por pulgada cuadrada absolutas). Preferentemente, la columna de destilación o la columna de fraccionamiento de ésteres de alquilo de ácidos grasos se opera a una temperatura en el intervalo de 10 180 °C a aproximadamente 290 °C, más preferentemente entre aproximadamente 230 °C y aproximadamente 270 °C. Preferentemente, la columna de destilación o la columna de fraccionamiento de ésteres de alquilo de ácidos grasos contiene un material de empaquetamiento.

- 15 La segunda corriente de fase líquida rica en glicerina se puede purificar adicionalmente y recuperar alcohol de la misma. El alcohol recuperado es operativo para producir un producto de glicerina purificado y una (segunda) corriente de alcohol húmedo. En una realización preferente, esta etapa emplea una o más de fraccionamiento de glicerina (en la que las fracciones en la corriente rica en glicerina se separan por destilación), separación de fase (en la que las impurezas que se fraccionan conjuntamente con la glicerina se retiran por inmiscibilidad y diferencias en la densidad) y pulido de glicerina (en el que se retiran otras impurezas de la glicerina).

- 20 La corriente rica en glicerina se puede someter además a separación de fase en la que se separan una fase líquida rica en ésteres de alquilo de ácidos grasos y una fase líquida rica en glicerina y las dos fases líquidas se pueden someter a continuación a purificación como se ha descrito en los párrafos anteriores.

- 25 La corriente rica en glicerina se puede purificar adicionalmente en una columna de destilación o fraccionamiento de glicerina para producir un material de fondo, una corriente lateral y una corriente de cabecera. Preferentemente, el material de fondo contiene básicamente materiales residuales; la corriente lateral contiene básicamente glicerina e impurezas traza; y la corriente de cabecera contiene básicamente alcohol y agua que se recoge para purificación adicional y reciclado.

- 30 Preferentemente, la columna de destilación de glicerina se opera a una temperatura elevada entre aproximadamente 180 °C y aproximadamente 280 °C, más preferentemente entre aproximadamente 180 °C y aproximadamente 230 °C. La columna de destilación se opera por lo general a una presión reducida, de menos de aproximadamente 13,8 kPa (2 libras por pulgada cuadrada absolutas), por lo general a presión está en el intervalo de aproximadamente 0,69 kPa (0,1 libras por pulgada cuadrada absolutas) a aproximadamente 13,8 kPa (2 libras por pulgada cuadrada absolutas).

- 35 La corriente rica en glicerina se puede someter además a una columna de decoloración en la que se retiran impurezas coloreadas y olores de la glicerina, es decir, "pulido de glicerina". La columna de decoloración comprende por lo general un lecho empaquetado de carbón activado operado a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 35 °C a aproximadamente 200 °C, preferentemente entre aproximadamente 40 °C y aproximadamente 100 °C. El tiempo de contacto es generalmente menos de cuatro horas. Las partículas finas de carbón activado arrastradas del lecho empaquetado se retiran por filtración.

- 45 Se puede retirar agua adicionalmente de las corrientes de alcohol húmedo para obtener alcohol purificado sometiendo la corriente de alcohol húmedo a una columna de destilación o fraccionamiento de alcohol a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 60 °C a aproximadamente 110 °C y a una presión en el intervalo de aproximadamente 96,5 kPa (14 libras por pulgada cuadrada absolutas) a aproximadamente 137,9 kPa (20 libras por pulgada cuadrada absolutas). Preferentemente, esta purificación comprende adsorción sobre tamices moleculares que a continuación se pueden secar y reutilizar o destilación que resulta en un producto de fondo que consiste principalmente en agua.

- 50 Al menos una parte del producto de glicerina purificada se puede devolver a continuación al reactor de glicerólisis para reacción con ácidos grasos libres de la materia prima; reciclándose al menos una parte del alcohol purificado en el reactor de transesterificación para reacción con glicéridos.

- 55 Por lo general se desea neutralizar el éster de alquilo de ácidos grasos y la glicerina producidos en el reactor de transesterificación. A menudo se requiere la neutralización en vista de las condiciones cáusticas que caracterizan la transesterificación. Tal neutralización se puede producir por adición de un ácido a la corriente de efluente de transesterificación o a cualquiera de la corriente rica en ésteres de alquilo de ácidos grasos o la corriente rica en glicerina después de que se separen tales corrientes de la corriente de efluente de transesterificación. Los tratamientos ácidos adecuados incluyen tratamientos con ácido mineral o más preferentemente orgánico.

- 60 Los ácidos minerales adecuados incluyen ácido sulfúrico y ácido fosfórico. La reacción del catalizador alcalino con un ácido mineral produce una sal soluble que se retira de la corriente rica en glicerina en una operación de separación de sólidos.

La Figura 4 es ilustrativa del proceso en el que se emplea un ácido mineral, tal como ácido fosfórico. En particular, la Figura 4 ilustra la introducción de materia prima 1 que contiene ácidos grasos libres en el reactor 2 de glicerólisis en el que los ácidos grasos libres se convierten en glicéridos por esterificación. Los glicéridos se introducen a continuación en un reactor 4 de transesterificación con el alcohol 3 y catalizador alcalino 318 en 317 (ilustrado en la Figura 7) en el que los glicéridos se transesterifican para formar ésteres de alquilo de ácidos grasos y glicerina.

La corriente 4a de efluente de transesterificación se separa en primer lugar en una primera separación 320 de fase, por lo general mediante técnicas de separación gravitatoria, en una corriente rica en ésteres de alquilo de ácidos grasos y una corriente rica en glicerina. Cada una de estas corrientes se puede purificar a continuación en una segunda separación 322 de fase de acuerdo con los procesos que se describen en el presente documento.

El ácido de neutralización, ácido fosfórico, 324 se añade antes de la primera separación 320 de fase o después de la primera separación 320 de fase de la corriente de efluente de transesterificación después de que se hayan separado la corriente rica en ésteres de alquilo de ácidos grasos y la corriente rica en glicerina. Tales puertos alternativos o de combinación de introducción del ácido en el proceso se representan mediante las líneas de puntos de la Figura 4.

Desafortunadamente, el uso de ácido fosfórico produce un precipitado insoluble. La formación del precipitado insoluble obliga al uso de un filtro en la etapa 326 de filtración y/o un filtro en la etapa 328 de filtración. Los filtros adecuados incluyen filtros de tambor de vacío rotatorios, prensas de placa y marco así como prensas de cinta.

Además del uso de una unidad de filtración, el uso de un ácido mineral requiere además el aclarado de los productos secundarios salinos con el fin de lavar los materiales orgánicos residuales de los mismos. Los disolventes adecuados incluyen alcoholes C₁-C₅, tales como metanol. En la Figura 4 se ilustra la introducción del disolvente 329 de alcohol para su uso como aclarado 330 de alcohol que retira el residuo orgánico de la torta de filtro. El secado 332 al vacío se usa continuación para retirar el alcohol de la torta de filtro y secar la sal purificada que a continuación sale del proceso en forma de una corriente 334 de residuos. El disolvente se puede recuperar a continuación como la corriente 364 para su reutilización en el proceso.

Preferentemente, el proceso comprende secar la sal insoluble en una secadora en unas condiciones en las que la temperatura de la secadora exceda el punto de ebullición del disolvente a la presión de operación de la secadora. La secadora se puede operar opcionalmente al vacío para mejorar el secado. La secadora puede incluir además un condensador para recuperar el disolvente para su reutilización.

La Figura 4 ilustra además el refinado de alcohol, glicerina y biodiesel en el vaso 6 de refinado de alcohol, el vaso 7 de refinado de glicerina y el vaso 8 de refinado de biodiesel, respectivamente. Por lo general el alcohol sale del sistema como la corriente 9a de producto secundario o se recicla a través de 11 de vuelta al reactor 4 de transesterificación. La glicerina refinada se aísla como glicerina purificada 13. Una parte de la corriente de glicerina se puede reciclar de vuelta como la corriente 15 al reactor 2 de glicerólisis. Los ésteres de alquilo se pueden purificar adicionalmente para producir biodiesel purificado 18 o pueden salir del sistema como producto secundario 19 en forma de, por ejemplo, combustible para quemador.

Sin embargo, es más preferente emplear un ácido orgánico frente a un ácido mineral. Aunque existen ácidos inorgánicos que no crean sales que precipitan tras la neutralización con la corriente transesterificada, todas adolecen de serias desventajas. Por ejemplo, el ácido clorhídrico y el ácido perclórico producen cloruros en las corrientes de proceso que, a su vez, causan corrosión indeseable de acero y acero inoxidable, especialmente a temperaturas elevadas. El ácido sulfúrico, el ácido sulfuroso y el sulfuro de hidrógeno adolecen de serias desventajas debido a la presencia de azufre que aumenta la tendencia del azufre de salir con el producto de biodiesel final. Esto, a su vez, causa el fallo potencial de los límites del nivel de azufre y la formación de óxido de azufre indeseado en las emisiones de los motores que queman el biodiesel. El ácido arsénico, el ácido crómico, el ácido cianhídrico y el ácido fluorhídrico son indeseablemente peligrosos de usar y/o requieren métodos de tratamiento adicionales indeseados para el desecho de productos secundarios indeseables. Finalmente, el ácido yódico no produce precipitados indeseables, pero no es viable económicamente.

Cuando se usa un ácido orgánico, no se forma ninguna sal insoluble y de ese modo no es necesario someter a la corriente a ninguna operación de separación de sólidos. Los ácidos orgánicos incluyen ácidos orgánicos débiles, tales como ácido fórmico, ácido acético y ácido propiónico. En tales casos, el pH de la corriente rica en glicerina que resulta de la transesterificación se puede ajustar en primer lugar por debajo de 8,0, preferentemente de aproximadamente 6,5 a aproximadamente 7,0.

La Figura 5 compara el proceso de la invención en el que se usa un ácido orgánico 325 en la neutralización del catalizador alcalino frente a un ácido mineral. En una realización, se añade ácido orgánico al efluente de transesterificación antes de la separación de la corriente rica en ésteres de alquilo de ácidos grasos de la corriente rica en glicerina, con una proporción en peso de aproximadamente un 0,1 % a aproximadamente un 5 %, más habitualmente aproximadamente un 0,9 %. En otra realización, el ácido orgánico se añade a la corriente rica en glicerina con una proporción en peso de aproximadamente un 1 % a aproximadamente un 7 %, más habitualmente aproximadamente un 4 %. El uso de un ácido orgánico hace que las etapas de filtración, aclarado de la torta de filtro

y secado al vacío sean innecesarias y de ese modo ofrece ventajas con respecto al uso del ácido mineral.

Como se ilustra en la Figura 7, se muestra que una parte de la corriente 351 de producto secundario (combustible) se dirige de vuelta a la etapa de refinado de biodiesel a través de 351A, al reactor de transesterificación a través de 351C, o al reactor de esterificación a través de 351D. La composición de la corriente 351 no cambia antes de separarse en las corrientes 351A, 351C y 351D.

Por el contrario, en la Figura 8, una parte de la corriente 351 de producto secundario (combustible) se separa en el separador 370 en una corriente 371 enriquecida en ésteres de alquilo de ácidos grasos y/o una segunda corriente 374 enriquecida en ácidos grasos libres y/o una tercera corriente 376 enriquecida en glicéridos. La parte de la segunda corriente que tiene el menor contenido de ácidos grasos libres se introduce a continuación en el reactor 4 de transesterificación y la parte de la corriente que tiene el mayor contenido de ácidos grasos libres se introduce en el reactor 2 de esterificación.

La Figura 9 ilustra una realización para la etapa 8 de refinado de biodiesel en la que puede dar resultado un aumento del rendimiento de biodiesel mediante el uso de un segundo reactor de destilación o separador no evaporativo. En una realización preferente, este segundo reactor de destilación es uno o más dispositivos evaporativos, tales como evaporadores de película delgada agitada o evaporadores de película delgada en caída conocidos en la técnica. Por lo general, este segundo reactor de destilación aparece en la unidad de refinado de biodiesel. Además, también se puede usar una unidad separadora para tratar la corriente de producto secundario (combustible) que resulta de la purificación del biodiesel.

Se puede construir un sistema, que no es parte de la invención, de acuerdo con las enseñanzas que se exponen en el presente documento para la producción de biodiesel a partir de materia prima, tal como una materia prima lipídica que tiene ácidos grasos libres. El sistema puede incluir:

(1) un reactor de acondicionamiento opcional que es operativo para convertir de forma continua la materia prima en una materia prima acondicionada. El reactor de acondicionamiento es operativo para calentar, mezclar y filtrar la materia prima con el fin de producir una materia prima acondicionada;

(2) un sistema opcional para medir de forma continua la concentración de los ácidos grasos libres en la materia prima acondicionada. Los sistemas adecuados incluyen un dispositivo de medición de ácidos grasos libres en línea que es operativo para cuantificar la concentración de los ácidos grasos en la materia prima acondicionada;

(3) un reactor de glicerólisis en el que los ácidos grasos libres de la materia prima se hacen reaccionar de forma continua con glicerina para producir glicéridos. Esta reacción puede ser en respuesta a una señal del dispositivo de medición de ácidos grasos libres en línea;

(4) un reactor de transesterificación para hacer reaccionar de forma continua la glicerina con un alcohol y que es operativo para convertir los glicéridos en ésteres de alquilo de ácidos grasos y glicerina, preferentemente mediante una reacción catalizada por álcali. Esta reacción puede transcurrir en respuesta a la señal del dispositivo de medición de ácidos grasos libres en línea;

(5) un separador para separar de forma continua los ésteres de alquilo de ácidos grasos de la glicerina y que es operativo para producir una corriente rica en ésteres de alquilo de ácidos grasos y una corriente rica en glicerina. Los separadores adecuados incluyen un clarificador o una centrífuga de separación de fase que es operativa para producir una (primera) fase líquida en la que están concentrados los ésteres de alquilo de ácidos grasos y una (segunda) fase líquida en la que está concentrada la glicerina.

(6) un purificador para purificar de forma continua la corriente rica en ésteres de alquilo de ácidos grasos y recuperar el alcohol de la corriente rica en ésteres de alquilo de ácidos grasos; siendo el purificador operativo para producir un producto de biodiesel purificado y una primera corriente de alcohol húmedo. Los purificadores adecuados incluyen columnas de fraccionamiento y destilación. De acuerdo con el proceso de la invención, la corriente rica en ésteres de alquilo de ácidos grasos se purifica mediante destilación reactiva para producir biodiesel;

(7) un separador evaporador opcional, tal como un evaporador de película delgada agitada o un evaporador de película delgada en caída, para la separación adicional de biodiesel en una corriente enriquecida de ésteres de alquilo de ácidos grasos y una corriente de productos secundarios (combustible);

(8) un separador no evaporativo para la separación de la corriente de producto secundario (combustible en una corriente enriquecida en ésteres de alquilo de ácidos grasos y una corriente enriquecida en ácidos grasos libres/glicéridos);

(9) un purificador para purificar de forma continua la corriente rica en glicerina y recuperar alcohol de la corriente rica en glicerina; siendo el purificador operativo para producir un producto de glicerina purificada y una segunda corriente de alcohol húmedo. Los purificadores adecuados incluyen columnas de fraccionamiento y destilación, incluyendo destilación reactiva;

(10) un purificador para purificar de forma continua las corrientes de alcohol húmedo que es operativo para producir un producto de alcohol purificado. Los purificadores adecuados incluyen una columna de fraccionamiento de alcohol para tratar las corrientes de alcohol; y

(11) rutas para reciclar al menos una parte del producto de glicerina purificada al reactor de glicerólisis y reciclar al menos una parte del alcohol purificado al reactor de transesterificación para que reaccione de forma continua con los glicéridos.

Por referencia a la Figura 1, se presenta una realización de un proceso 10 de producción de biodiesel para la conversión de materias primas de alto contenido en ácidos grasos libres en biodiesel, que no es parte de la invención.

- 5 En la etapa 12 de introducción de materia prima, se introduce la materia prima en el proceso 10. La materia prima introducida se acondiciona preferentemente en la operación 14 de acondicionamiento de materia prima en la que la materia prima se calienta y se mezcla en el reactor 16 de acondicionamiento; calentándose y mezclándose la materia prima de alto contenido en ácidos grasos libres para asegurar una mezcla uniforme. Los ácidos grasos libres se pueden cuantificar, tal como en un dispositivo 18 de medición de ácidos grasos libres en línea, en el que la
- 10 concentración de ácidos grasos libres en la materia prima se determina por espectroscopia, valoración u otros medios adecuados. En una primera separación, se retiran las sustancias sólidas (insolubles) en el filtro 24. La materia prima puede incluir al menos un ácido graso libre a una concentración en el intervalo de aproximadamente un 3 por ciento a aproximadamente un 97 por ciento en peso; humedad, impurezas y materia insaponificable a una concentración de aproximadamente un 5 por ciento en peso; y un resto que incluye monoglicéridos, diglicéridos y/o triglicéridos. La materia prima también puede incluir grasa de trampa.
- 15

La etapa de acondicionamiento se lleva a cabo y produce una materia prima acondicionada con una temperatura en el intervalo de aproximadamente 35 °C a aproximadamente 250 °C y más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 45 °C a aproximadamente 65 °C. La materia prima se calienta a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 55 °C a aproximadamente 65 °C. La materia prima acondicionada resultante está básicamente exenta de sólidos insolubles.

20

La materia prima acondicionada se introduce en una reacción de glicerólisis o esterificación en 26 que comprende una etapa 28 de adición de glicerina, una etapa 32 de calentamiento, una etapa 34 de glicerólisis en la que los ácidos grasos libres se convierten en glicéridos y una etapa 38 de refrigeración del effluente de glicerólisis.

25

La etapa 26 de reacción de glicerólisis comprende además llevar a cabo la reacción de glicerólisis a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 150 °C a aproximadamente 250 °C; y retirar agua del entorno de la reacción de glicerólisis. La etapa 26 de reacción de glicerólisis comprende además usar dos o más reactores de tanque agitado continuo en serie.

30

En esta realización, los ácidos grasos libres y la glicerina se hacen reaccionar de forma continua, por lo general en ausencia de catalizador, en un reactor de glicerólisis a una temperatura de aproximadamente 220 °C y a una presión de aproximadamente 13,8 kPa (2 libras por pulgada cuadrada absolutas), en una reacción de esterificación para producir una corriente de effluente que contiene menos de un 0,5 por ciento en peso de ácidos grasos libres y una pluralidad de glicéridos. El producto de glicerina purificado se añade de forma continua al reactor de glicerólisis en una cantidad en el intervalo de aproximadamente un 35 por ciento a aproximadamente un 400 por ciento de la cantidad estequiométrica de los ácidos grasos libres y se retira agua de forma continua del reactor de glicerólisis en forma de vapor en una etapa 35 de purgado de agua a través de una columna de fraccionamiento que devuelve glicerina condensada al reactor de glicerólisis.

35

El reactor para la etapa 34 de glicerólisis comprende al menos dos reactores de tanque agitado continuo que se operan en serie, teniendo los reactores un tiempo de residencia combinado de no más de aproximadamente 400 minutos para materia prima con un 20 por ciento en peso de concentración de ácidos grasos libres.

40

El agua se retira en forma de vapor a través de una columna de fraccionamiento o una columna de destilación que devuelve glicerina condensada al reactor de glicerólisis.

45

El effluente de la etapa 26 de reacción de glicerólisis se introduce en la reacción de transesterificación catalizada con álcali en 42 que comprende una etapa 44 de dosificación de alcohol, una etapa 46 de dosificación de catalizador, una etapa 48 de adición de alcóxido y una etapa 50 de transesterificación en la que los glicéridos experimentan transesterificación en el reactor de transesterificación.

50

En la etapa 50 de transesterificación, los glicéridos se ponen en contacto con una cantidad eficaz de alcohol y una cantidad eficaz de catalizador alcalino en condiciones en las que los glicéridos, el alcohol y el catalizador alcalino entren en contacto básicamente íntimo. El catalizador alcalino se selecciona entre el grupo que consiste en hidróxido de sodio e hidróxido de potasio.

55

La etapa 42 de reacción de transesterificación se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 20 °C a aproximadamente 65 °C y a una presión absoluta en el intervalo de aproximadamente 99,97 kPa (14,5 psia). Además, la etapa 42 de reacción de transesterificación comprende llevar a cabo la transesterificación a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 25 °C a aproximadamente 65 °C y una presión absoluta cercana a la atmosférica. En esta realización, el alcohol y el catalizador alcalino se mezclan en las cantidades prescritas antes de su adición a la operación de reacción de transesterificación. En esta realización, la etapa de reacción 42 de transesterificación comprende hacer reaccionar una pluralidad de glicéridos contenidos en la corriente de effluente de glicerólisis con un alcohol en el reactor de transesterificación. En el reactor de transesterificación, la pluralidad de glicéridos se mezcla con el alcohol y un catalizador alcalino mediante un agitador

60

65

- y se hacen reaccionar de forma continua con el alcohol. El alcohol, lo más preferentemente metanol, se añade al reactor de transesterificación en una cantidad igual a aproximadamente un 200 por ciento de la cantidad estequiométrica de alcohol requerida para la reacción catalizada y el catalizador alcalino se añade al reactor de transesterificación en una cantidad de aproximadamente un 0,5 por ciento en peso a un 2,0 por ciento en peso de los glicéridos presentes en la corriente de efluente de glicerólisis. El catalizador alcalino se disuelve en el alcohol antes de su introducción en el reactor de transesterificación. El reactor de transesterificación comprende al menos dos reactores de tanque agitado continuo que se operan en serie, teniendo dichos reactores un tiempo de residencia combinado de no más de aproximadamente 90 minutos.
- La corriente de efluente del reactor de transesterificación contiene una pluralidad de ésteres de alquilo de ácidos grasos y glicerina. El efluente de la etapa 42 de reacción de transesterificación se introduce para una segunda separación en 52 en el que se separa una fase ligera (por ejemplo, peso específico de 0,79-0,88) de una fase pesada (por ejemplo, peso específico de 0,90-1,20). En la etapa 58 de operación de purificación de biodiesel (a la que se hace referencia como 8 en la Figura 3), se separan preferentemente el metanol el exceso y las impurezas de alto punto de ebullición de los ésteres de alquilo de ácidos grasos en la fase ligera y el alcohol se recoge para su reutilización. La separación de ésteres de alquilo de ácidos grasos de la glicerina implica el uso de diferencia de densidades entre la primera fase líquida ligera y la segunda fase líquida pesada para separarlas.
- En la etapa 56 de purificación de biodiesel, se usan diferencias en las presiones de vapor de los componentes para separar el alcohol en exceso y las impurezas de alto punto de ebullición de los ésteres de alquilo de ácidos grasos en la fase ligera, y el alcohol se recoge para su reutilización.
- En esta realización, la segunda etapa 52 de separación comprende separar los ésteres de alquilo de ácidos grasos de la glicerina en la corriente de efluente de transesterificación en un clarificador continuo en la etapa 54 de separación de fase. En el clarificador continuo, se separan de forma continua una primera fase líquida ligera en la que está concentrada la pluralidad de ésteres de alquilo de ácidos grasos y una segunda fase líquida pesada en la que está concentrada la glicerina a una temperatura de aproximadamente 25 °C a aproximadamente 65 °C para producir una corriente rica en ésteres de alquilo de ácidos grasos y una corriente rica en glicerina.
- Alternativamente, la etapa de separación puede ser una destilación reactiva o columna de fraccionamiento en la que se pueden separar los ésteres de alquilo de ácidos grasos y la glicerina. La corriente de efluente de transesterificación que entra en la columna reactiva contiene, además de ésteres de alquilo de ácidos grasos, cierta cantidad de glicerina, glicéridos y materia prima lipídica sin reaccionar o no convertible. En la columna reactiva, cierta cantidad de glicerina reacciona con ácidos grasos sin reaccionar y/o ésteres de alquilo de ácidos grasos para formar glicéridos.
- En realizaciones adicionales, la fase ligera se separa en una etapa 56 de purificación de ésteres de alquilo de ácidos grasos. En la etapa 56, se usan diferencias en las presiones de vapor de los componentes para separar el alcohol en exceso y las impurezas de alto punto de ebullición de los ésteres de alquilo de ácidos grasos en la primera fase líquida, y se recoge el alcohol para su reutilización.
- La etapa 58 de purificación de la corriente rica en ésteres de alquilo de ácidos grasos comprende además usar una columna de destilación para separar la corriente rica en ésteres de alquilo de ácidos grasos en una fracción de fondo, una fracción de cabecera que comprende principalmente el alcohol, y una fracción de corriente lateral que comprende un producto de ésteres de alquilo de ácidos grasos. La fracción de fondo producida por la columna de destilación comprende impurezas, materiales insaponificables, monoglicéridos, diglicéridos, triglicéridos y ácidos grasos libres. El producto de ésteres de alquilo de ácidos grasos producido por la columna de destilación cumple la especificación D 6751 de la ASTM. La fracción de cabecera producida por la columna de destilación comprende básicamente el alcohol.
- En estas realizaciones, la fase pesada de la segunda etapa 52 de separación se trata en una etapa 62 de separación de catalizador que comprende una etapa 64 de adición de ácido mineral, una etapa 66 de precipitación de catalizador en la que el catalizador alcalino se hace reaccionar con un ácido mineral para producir un precipitado sólido, una etapa 70 de filtración del efluente del reactor de precipitación de catalizador en la que se produce una etapa 68 de lavado de alcohol antes de que el precipitado de sal alcalina se retire en la etapa 71 de recuperación de sal, una etapa 72 de separación de filtrado en la que el filtrado exento de precipitado se separa en dos fases líquidas, flotando los ácidos grasos y los ésteres de alquilo de ácidos grasos en la parte superior y hundiéndose la glicerina y la mayoría del alcohol en el fondo, una etapa 74 de neutralización de pH en la que se aumenta el pH de la glicerina, y una etapa 76 de reciclado de ácidos grasos libres.
- La glicerina en bruto se puede tratar en una etapa 80 de purificación de glicerina en la que la glicerina se purifica mediante diferencias en las presiones de vapor de los componentes. Esta realización comprende una etapa 84 de destilación o fraccionamiento en la que el alcohol y las impurezas de alto punto de ebullición se separan de la glicerina. Una etapa 86 de decoloración de la glicerina comprende usar un lecho empaquetado de carbón activado para retirar el color y el olor de la glicerina destilada.

En la purificación de la corriente rica en glicerina y la recuperación de alcohol de la misma para producir el producto de glicerina purificada y una corriente de alcohol húmedo, el catalizador alcalino en la corriente rica en glicerina se hace reaccionar con un ácido mineral, tal como ácido fosfórico o ácido sulfúrico, para producir una sal insoluble que tiene un valor fertilizante y que se retira de la corriente rica en glicerina en una operación de separación de sólidos y después de ello se filtra y se aclara con el alcohol.

El pH de la corriente rica en glicerina se ajusta a aproximadamente neutro por adición de una solución alcalina cáustica y a continuación se purifica adicionalmente en una columna de destilación de glicerina que se opera a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 180 °C a aproximadamente 230 °C y a una presión inferior a aproximadamente 6,9 kPa (1 libra por pulgada cuadrada absoluta) y en una columna de decoloración que comprende un lecho empaquetado de carbón activado operada a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 40 °C a aproximadamente 200 °C.

En esta realización, el pH de la corriente rica en glicerina se ajusta entre aproximadamente 6,5 y 8,0 mediante la adición de un ácido. A continuación se introduce un ácido orgánico, tal como un ácido orgánico débil, tal como ácido acético, ácido propiónico o ácido fórmico, en la corriente rica en glicerina. Las sales presentes en la corriente rica en glicerina siguen siendo solubles. De ese modo, las etapas de filtración y aclarado son innecesarias mediante el uso del ácido orgánico.

El alcohol húmedo se trata en una etapa 88 de purificación de alcohol en la que se retira agua del alcohol húmedo. Además, el agua se retira mediante diferencias en la presión de vapor o mediante adsorción. En una realización preferente, el alcohol se purifica por destilación o fraccionamiento en una etapa 90 de destilación o fraccionamiento de alcohol. La purificación de la corriente de alcohol húmedo comprende retirar agua de la misma para producir un producto de alcohol purificado. La corriente de alcohol húmedo se purifica en una columna de destilación de alcohol que se opera a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 60 °C a aproximadamente 110 °C y una presión en el intervalo de aproximadamente 96,5 kPa (14 libras por pulgada cuadrada absolutas) a aproximadamente 137,9 kPa (20 libras por pulgada cuadrada absolutas).

En la etapa 92 de reciclado de glicerina, la glicerina se recicla en una etapa 28 y en la etapa 94 de reciclado de alcohol, el alcohol se recicla en una etapa 44. La etapa 92 de reciclado de glicerina implica reciclar al menos una parte del producto de glicerina purificado en el reactor de glicerólisis para su reacción con la pluralidad de ácidos grasos libres de la materia prima. La etapa de reciclado de alcohol implica reciclar al menos una parte del producto de alcohol purificado en el reactor de transesterificación para su reacción con la pluralidad de glicéridos. El alcohol adicional requerido para la reacción de transesterificación se suministra al tanque de alcóxido. El biodiesel se suministra a su mercado en una etapa 96 de suministro de biodiesel y la glicerina se suministra a su mercado en una etapa 98 de suministro de glicerina.

Por referencia a la Figura 2, se presenta una realización adicional del sistema 110 para la conversión de materias primas de alto contenido en ácidos grasos libres en biodiesel, que no es parte de la invención. El sistema 110 de producción de biodiesel comprende los subsistemas y los reactores que se describen a continuación en los que el alcohol empleado es metanol.

En el subsistema 112 de introducción de materia prima, se introduce la materia prima al sistema 110. El material de alimentación está compuesto por entre 0 y un 100 por ciento de contenido de ácidos grasos libres, comprendiendo el resto mono, di y triglicéridos, humedad, impurezas y materiales insaponificables (MIU).

La materia prima introducida se puede acondicionar opcionalmente en el subsistema 14 de acondicionamiento de materia prima que comprende el vaso 16 de calentamiento y mezcla de materia prima en el que la materia prima de alto contenido en ácidos grasos libres se calienta y se mezcla para asegurar una mezcla uniforme y homogénea con viscosidad uniforme. La concentración de los ácidos grasos libres en la materia prima se puede medir mediante el dispositivo 18 de medición en línea. La concentración se mide de forma continua para permitir el control continuo de las etapas de proceso corriente abajo.

Preferentemente, el material de alimentación se calienta en el vaso 16 de calentamiento y mezcla de materia prima para asegurar que todos los lípidos disponibles sean líquidos y que los sólidos queden suspendidos. Las temperaturas en el intervalo de al menos 35 °C pero no más de 200 °C son adecuadas para fundir los lípidos, disminuir la viscosidad y permitir la mezcla a través de la materia prima. Se puede usar un tanque agitado con camisa para proporcionar agitación y mantener la materia prima a una temperatura aumentada.

La materia prima acondicionada se puede introducir a continuación en el subsistema 26 de reacción de glicerólisis que comprende un aparato 28 de adición de glicerina, un calentador 32 de entrada, un primer reactor 134 de glicerólisis y un segundo reactor 136 de glicerólisis y un refrigerador 38 del efluente de glicerólisis. El producto filtrado de la etapa 24 se combina con glicerina y se somete a condiciones que estimulan la reacción de glicerólisis en el subsistema 126 de reacción de glicerólisis. En una realización preferente, estas condiciones incluyen una temperatura de reacción entre aproximadamente 150 °C y aproximadamente 250 °C y una presión entre aproximadamente 0,69 kPa (0,1 libras por pulgada cuadrada absolutas (psia)) y aproximadamente 206,8 kPa

(30 psia). Unas condiciones más preferentes son una temperatura de aproximadamente 220 °C y una presión de aproximadamente 13,8 kPa (2 psia).

La glicerina se añade a la materia prima de grasa filtrada en exceso con respecto a la cantidad molar de ácidos grasos libres de la materia prima de grasa. Este exceso está en el intervalo de un 10 por ciento a un 300 por ciento de exceso de glicerina (de un 110 por ciento a un 400 por ciento de la cantidad estequiométrica). En esta realización, los reactores de glicerólisis usados como los elementos 134 y 136 se configuran como dos reactores de tanque agitados continuos calentados en serie. En estos vasos, la mezcla de glicerina y grasa (que contiene ácidos grasos libres) se agita para mantener los dos fluidos inmiscibles en contacto íntimo.

La mezcla se proporciona mediante un agitador. En estas condiciones, los ácidos grasos libres se convierten en glicéridos (mono, di, o triglicéridos) con la producción de agua. El agua se purga en forma de vapor y se retira del sistema junto con cualquier cantidad de agua que estuviera presente inicialmente en la materia prima en la purga de vapor de agua. El contenido de ácidos grasos libres de la corriente de efluente de reactor en esta realización preferente de la invención se puede mantener consistentemente en menos de un 0,5 por ciento p/p.

Debido a la naturaleza corrosiva de los ácidos grasos libres, el reactor de glicerólisis se construye con materiales resistentes a los ácidos orgánicos.

El efluente del subsistema 126 de reacción de glicerólisis contiene mono, di, y triglicéridos y ácidos grasos residuales. El efluente de reacción de glicerólisis se introduce en el subsistema 142 de transesterificación catalizada por álcali que comprende un aparato 144 de dosificación de metanol, un aparato 146 de dosificación de hidróxido de potasio, un aparato 148 de adición de metóxido, y un primer reactor 150 de transesterificación y un segundo reactor 151 de transesterificación en el que los triglicéridos experimentan la transesterificación.

En el subsistema 142 de reacción de transesterificación, los glicéridos se transesterifican con un catalizador alcalino y un alcohol sencillo que tiene de 1 a 5 carbonos. El catalizador alcalino es hidróxido de potasio y el alcohol es metanol. Los ácidos grasos libres residuales se saponifican consumiendo una cantidad molar del catalizador alcalino aproximadamente igual al número de moles de los ácidos grasos libres presentes.

La reacción de transesterificación se cataliza con metóxido de potasio, que se forma a partir de la adición de hidróxido de potasio al metanol. La cantidad de hidróxido de potasio añadida es equivalente de un 0,5 por ciento a un 2,0 por ciento p/p de los glicéridos presentes en la solución de alimentación. El metanol y el catalizador se combinan y se añaden a la solución de glicéridos que viene de los reactores de glicerólisis mediante el aparato 148 de adición de metóxido. Se añade un exceso estequiométrico de un 200 por ciento de metanol basado en el número de moles de ácidos grasos disponibles en los glicéridos a la mezcla de reacción. Tras entrar en cada reactor 150 y 151 de transesterificación, el sistema de dos fases experimentan una mezcla vigorosa.

La temperatura de reacción se mantiene entre aproximadamente 25 °C y aproximadamente 65 °C. A esta temperatura, la miscibilidad de las fases es limitada y se requiere mezcla para conseguir una alta tasa de conversión. El tiempo de residencia requerido depende de la composición de glicéridos de la alimentación (entre mono, di y triglicéridos), la temperatura, la concentración de catalizador y la tasa de transferencia de masa.

De ese modo, la intensidad de agitación se considera en la selección de un tiempo de residencia. Por lo general, el tiempo de residencia requerido para una conversión mayor que (>) un 99 por ciento de glicéridos en ésteres de alquilo es de 20 a 30 minutos.

En el reactor de transesterificación, la presencia de hidróxido de potasio, metanol, y ésteres de ácidos grasos puede ser corrosiva. Se usan al menos dos reactores de tanque agitado continuo. Se seleccionan materiales resistentes adecuados para los reactores.

El efluente del subsistema 142 de transesterificación se puede introducir en el subsistema 52 de separación de fases que comprende un tanque 54 de separación de fases en el que una fase ligera (por ejemplo, de peso específico de 0,79-0,88) se separa de una fase pesada (por ejemplo, de peso específico de 0,90-1,2). Las corrientes de efluente del separador de fases son una fase ligera de ésteres de alquilo de ácidos grasos comprendida por metanol y ésteres de alquilo (biodiesel), una fracción de alcohol en exceso y algunas impurezas, y una fase pesada (glicerina en bruto) que contiene glicerina, alcohol, FFAE, jabones, catalizador alcalino, una traza de agua y algunas impurezas.

La unidad 54 de separación de fase es un separador líquido/líquido convencional, capaz de la separación de la fase pesada de la fase ligera. Las unidades de separación de fase adecuadas incluyen equipo disponible en el mercado, incluyendo un clarificador 54 continuo.

En el subsistema 56 de purificación de biodiesel, el metanol en exceso y las impurezas de alto punto de ebullición se pueden separar de los ésteres de metilo de ácidos grasos en la fase ligera en la columna 58 de fraccionamiento y se recoge el metanol para su reutilización. El subsistema 56 de purificación de la corriente rica en ésteres de metilo de ácidos grasos comprende además una columna 58 de destilación de ésteres de alquilo de ácidos grasos para

separar la corriente rica en ésteres de alquilo de ácidos grasos en una fracción de fondo, una fracción de cabecera que comprende principalmente metanol, y una fracción de corriente lateral que comprende un producto de ésteres de alquilo de ácidos grasos.

5 La fracción de fondo producida por la columna 58 de destilación comprende impurezas, y materiales insaponificables, monoglicéridos, diglicéridos, triglicéridos y ácidos grasos. El producto de ésteres de metilo de ácidos grasos producido por la columna 58 de destilación de la Figura 2 cumple con la especificación D 6751 de la ASTM.

10 La fracción de cabecera producida por la columna 58 de destilación comprende básicamente metanol. La columna 58 de destilación se opera a una presión inferior a aproximadamente 13,8 kPa (2 libras por pulgada cuadrada absolutas) y a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 180 °C a aproximadamente 280 °C. Además, la columna 58 de destilación se puede operar a una presión en el intervalo de aproximadamente 0,69 kPa (0,1 libras por pulgada cuadrada absolutas) a aproximadamente 13,8 kPa (2 libras por pulgada cuadrada absolutas) y una temperatura en el intervalo de aproximadamente 180 °C a aproximadamente 230 °C. La columna 58 de destilación contiene material de empaquetamiento estructurado de alta eficacia.

La fase pesada separada en el tanque 54 de separación de fases se trata en el subsistema 62 de separación de catalizador que comprende un aparato 64 de adición de ácido mineral (tal como ácido fosfórico), un reactor 66 de precipitación de catalizador, un filtro 70 del efluente del reactor de precipitación de catalizador en el que se produce un lavado con metanol 68 antes de que se retire el precipitado 171 de fosfato de potasio del filtro, un tanque 72 de separación de filtrado, un tanque de neutralización de pH y un aparato 76 de reciclado de ácidos grasos libres.

25 En el subsistema 62 de separación de catalizador, se bombea la fase de glicerina en bruto a un reactor de precipitación de catalizador donde se añade un ácido mineral 64. La cantidad de ácido añadida es una cantidad molar igual que la cantidad molar de catalizador alcalino usada en la reacción de transesterificación. El producto de la reacción es una sal insoluble que se puede separar en forma de un sólido. Además de la formación de una sal insoluble, el ácido convierte los jabones formados en el subsistema 142 de reacción de transesterificación en ácidos grasos libres.

30 Se usa hidróxido de potasio como catalizador de transesterificación, y la reacción de precipitación usa ácido fosfórico para formar fosfato monobásico de potasio. Esta sal no es soluble en este sistema y se puede retirar mediante filtración simple. A medida que se filtra la sal de fosfato de potasio en el filtro 70 del efluente del reactor de precipitación de catalizador, se usa metanol 68 para retirar por lavado la glicerina y otros compuestos químicos de proceso del precipitado.

40 El filtrado del filtro 70 del efluente del reactor de precipitación de catalizador se envía a otra operación de separación de fases donde se forman y se separan dos fases líquidas de acuerdo con sus pesos específicos relativos en el tanque 72 de separación de filtrado. La glicerina, el agua, las impurezas y la mayoría del metanol se quedan en el fondo o la fase pesada, mientras que los ésteres de alquilo de ácidos grasos, cierta cantidad de alcohol y los ácidos grasos se quedan en la parte superior o fase ligera. La fase ligera se combina con la fase ligera del subsistema de separación de fases previo (subsistema 52) y se envía a la columna 58 de fraccionamiento. La fase pesada se envía a una operación de reacción donde se neutraliza cualquier cantidad de ácido residual en un reactor 74 de neutralización de pH por adición de una pequeña cantidad de sustancia cáustica. Esto se lleva a cabo en un reactor de tanque agitado continuo.

50 Después del reactor 74 de neutralización de pH, la fase de glicerina en bruto se envía al subsistema 80 de refinado de glicerina, donde se separan el metanol y el agua y se recoge para purificación adicional y la glicerina se separa de las impurezas de alto punto de ebullición. La separación de la glicerina se lleva a cabo en la columna 84 de destilación o fraccionamiento de glicerina con una salida lateral de glicerina. La glicerina destilada se puede tratar adicionalmente en la columna 86 de decoloración de glicerina en la que se usa carbón activado para retirar el color y el olor de la glicerina destilada.

55 El metanol recuperado de la columna de destilación contiene cantidades traza de agua y por lo tanto se considera como una corriente de metanol "húmedo" que se debe purificar antes de su reutilización en el proceso en el subsistema 88 de purificación de metanol. Esta corriente de metanol "húmedo" se recoge y se purifica por destilación en la columna 90 de purificación de metanol antes de que se bombee de vuelta a los tanques de almacenamiento.

60 La corriente de glicerina destilada se somete a continuación a decoloración y desodorización a través del lecho 86 de carbón activado. La alimentación entra en la columna desde el fondo y se permite que fluya hacia arriba a través del lecho de carbón activado dando como resultado una glicerina incolora, sin disolvente y exenta de sal que es > 95 por ciento pura.

65 La bomba 92 de reciclado de glicerina se puede usar para reciclar la glicerina al aparato 28 de adición de glicerina. El aparato 94 de reciclado de metanol se usa para reciclar el metanol al aparato 144 de dosificación de metanol.

A continuación se suministra el biodiesel a su mercado en el vehículo 96 de suministro de biodiesel y la glicerina se suministra a su mercado en el vehículo 98 de suministro de glicerina.

El proceso de acuerdo con la invención también consiste en mejoras para aumentar el rendimiento de producción del biodiesel. La Figura 7 ilustra la opción de aumentar el rendimiento en la producción de biodiesel mediante el tratamiento adicional de la corriente 358 de producto secundario, dependiendo en gran medida de su concentración relativa de ésteres de alquilo de ácidos grasos, glicéridos, y ácidos grasos libres en la corriente 358 de producto secundario. Como se ilustra, una parte de la corriente 358 de producto secundario se puede tratar en la etapa 8 de refinado de biodiesel. Como se muestra en la Figura 7, la corriente 351A enriquecida en ésteres de alquilo de ácidos grasos de la corriente 351 de combustible de productos secundarios se redirige a la etapa 8 de refinado de biodiesel para la recuperación adicional de ésteres de alquilo de ácidos grasos. La corriente 358, cuando contiene cantidades significativas de glicéridos, se puede introducir además en el reactor 4 de transesterificación o el reactor 2 de esterificación. Como se ilustra, una fracción de la corriente 358 de productos secundarios se introduce como la corriente 351C en el reactor 4 de transesterificación. Alternativamente, la corriente 351D, cuando contiene un mayor contenido de ácidos grasos libres se introduce preferentemente en el reactor 2 de esterificación. En la Figura 8, una parte de la corriente 358 de producto secundario, representada como la corriente 351, se puede separar en primer lugar, preferentemente en un separador 370 no evaporativo, como una corriente 371 rica en ésteres de alquilo de ácidos grasos y/o una corriente 376 enriquecida en glicéridos y/o una corriente 374 enriquecida en ácidos grasos libres. La fracción que contiene un bajo contenido en ácidos grasos libres se puede introducir a continuación como la corriente 376 en el reactor 4 de transesterificación y la corriente 374 que contiene un mayor contenido en ácidos grasos libres se puede introducir en el reactor 2 de esterificación. Las técnicas de separación no evaporativa adecuadas que se pueden usar son cristalización por congelación, arrastre de vapor o separación líquido-líquido.

El aumento de rendimiento de biodiesel puede resultar además del uso de un segundo reactor de destilación o separador no evaporativo en la etapa 8 de refinado de biodiesel. Como se muestra en la Figura 9, una corriente rica en ácidos grasos, tal como la corriente 323 enriquecida separada de la corriente de efluente de transesterificación en la primera separación 320 de fase, se introduce en el intercambiador 405 de calor y se introduce a través de la bomba 406 en un tambor flash 410. El intervalo de temperatura de operación habitual para el tambor flash 410 es de aproximadamente 60 °C a aproximadamente 205 °C, más habitualmente aproximadamente 140 °C, y la presión de operación habitual es de aproximadamente 6,9 kPa (1 libra por pulgada cuadrada absoluta) a aproximadamente 103,4 kPa (15 libras por pulgada cuadrada absolutas), más habitualmente aproximadamente 34,5 kPa (5 libras por pulgada cuadrada absolutas). El vapor 412 se retira y la corriente líquida 411 se bombea a continuación a través de la bomba 415 a la columna 420 de destilación. De acuerdo con la invención, como se ha discutido anteriormente, la columna 420 de destilación es una columna de destilación reactiva. La fracción 422 de cabecera entra en el intercambiador 440 de calor y sale del sistema en forma de vapor, principalmente como alcohol en exceso, como la corriente 442. El condensado 441A que sale del intercambiador 440 de calor sale del sistema y la corriente líquida 441B entra de nuevo en la columna de destilación. La fracción 421 de fondo de la columna 420 de destilación es principalmente la corriente rica en ésteres de alquilo de ácidos grasos y se puede introducir a continuación en el recalentador 430 donde se separa adicionalmente como la corriente 432 de vapor en la columna 420 de destilación o sale como la corriente 431A de biodiesel. La corriente 431A de biodiesel consiste principalmente en ésteres de alquilo de ácidos grasos, glicéridos y una cantidad traza de glicerina y, dependiendo de la acidez corriente arriba, cierta cantidad de ácidos grasos. Esta corriente se puede someter además a una segunda destilación en la columna 450 de destilación, a través del tanque contenedor 440, para producir la corriente 350C de biodiesel purificado y la corriente 350A de producto secundario (combustible). En una realización preferente, la columna 450 de destilación es uno o más evaporadores de película delgada agitada o evaporadores de película delgada en caída conocidos en la técnica. La temperatura en la segunda columna 450 de destilación es aproximadamente la misma que la temperatura en la columna 420 de destilación. En una realización alternativa, que se muestra en la Figura 10, una parte de la corriente 350A de producto secundario (combustible) se puede reintroducir en la segunda columna 450 de destilación a través del tanque contenedor 440.

El segundo procedimiento de destilación se puede producir en una o más columnas de destilación. Por ejemplo, se puede usar un evaporador de película delgada agitada o un evaporador de película delgada en caída. Además, se pueden usar múltiples evaporadores de película delgada agitada o evaporadores de película delgada en caída en paralelo o en serie. El tiempo de residencia de la corriente de biodiesel en el evaporador de película delgada agitada y el evaporador de película delgada en caída es generalmente corto.

El evaporador de película delgada agitada consiste en placas distribuidoras giratorias internas que sirven para dispersar uniformemente el biodiesel en la parte superior de la placa calentada del evaporador en las superficies interiores de una corteza cilíndrica calentada. A continuación las cuchillas del rascador se extienden, agitan y mueven el biodiesel hacia abajo a lo largo de la carcasa calentada de forma rápida mientras los ésteres de alquilo de ácidos grasos se evaporan rápidamente y se vuelven a condensar en una superficie enfriada, por lo general en el centro del evaporador. Con esta configuración particular, la corriente de biodiesel purificada sale a continuación del fondo del centro del evaporador, y la corriente de producto secundario (combustible) sale del fondo del perímetro exterior del evaporador.

El evaporador de película delgada en caída consiste en una carcasa exterior llena con vapor y otro medio de

calentamiento y tubos verticales y paralelos a través de los cuales cae el biodiesel. El flujo de biodiesel se controla de un modo tal que el biodiesel cree una lámina delgada a lo largo de las paredes del tubo interior, que progresa hacia abajo mientras que el biodiesel se evapora de forma selectiva del líquido. La separación entre los vapores de biodiesel y el líquido residual que consiste por lo general en una mezcla de glicéridos, ácidos grasos y cierta cantidad de ésteres de alquilo de ácidos grasos sin evaporar, se producen los tubos. El vapor de biodiesel se licua en un condensador refrigerado y se recupera.

Como en la columna 420 destilación, estas segundas columnas 450 de destilación se operan por lo general a una presión inferior a aproximadamente 33,3 kPa (250 torr absolutos) y a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 150 °C a aproximadamente 320 °C. Más preferentemente, la columna 450 de destilación se opera a una presión en el intervalo de aproximadamente 0,013 kPa (0,1 torr absolutos) a aproximadamente 0,27 kPa (2 torr absolutos) y a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 180 °C a aproximadamente 230 °C.

La Figura 11 representa una realización adicional de la invención en la que la corriente 350A de producto secundario (combustible) se introduce en el separador 370. El separador 370 es preferentemente un separador no evaporativo. Se puede separar una corriente 371 enriquecida en ésteres de alquilo de ácidos grasos de una corriente 372 enriquecida en glicéridos y/o ácidos grasos libres en el separador 370. La corriente 371 enriquecida en ésteres de alquilo de ácidos grasos se puede reintroducir a continuación en una segunda columna 450 de destilación a través del tanque contenedor 440 para la separación adicional en biodiesel purificado. La corriente 372 enriquecida en glicéridos y/o ácidos grasos libres se puede reintroducir a continuación en el reactor 4 de transesterificación y el reactor 2 de transesterificación.

La Figura 12 presenta otra realización en la que la corriente 371 rica en ésteres de alquilo de ácidos grasos se puede ramificar e introducir como la corriente 371A con la corriente 350C de biodiesel purificado. Además, una parte de la corriente 371 se puede reintroducir en la segunda columna 450 de destilación. Además, la Figura 12 ilustra la opción de introducir una parte o la totalidad de la corriente 431A de biodiesel, como 452, de la primera columna 420 destilación en el separador 370 para separación en una corriente rica en ésteres de alquilo de ácidos grasos y una corriente 372 rica en glicéridos y/o ácidos grasos libres. La corriente 372 enriquecida en glicéridos y/o ácidos grasos libres se puede reintroducir a continuación en el reactor 4 de transesterificación y/o el reactor 2 de esterificación.

Con respecto a la descripción anterior, se ha de tener en cuenta que las relaciones dimensionales óptimas para las partes de la invención, para incluir variaciones en tamaño, materiales, forma, forma, función y modo de operación, montaje y uso, se considera que son muy evidentes y obvias para el experto en la materia, y se pretende que todas las relaciones equivalentes a las ilustradas en las figuras y que se describen en la memoria descriptiva se incluyan en la presente invención.

Por lo tanto, lo indicado anteriormente se considera únicamente ilustrativo de los principios de la invención. Además, dado que se podrán ocurrir numerosas modificaciones y cambios a los expertos en la materia, no se desea limitar la invención a la construcción y operación exacta que se muestra y se describe y, por lo tanto, se puede recurrir a todas las modificaciones y equivalentes adecuados, que entren dentro del alcance de la invención.

Ejemplos

Ejemplo N.º 1 (no está de acuerdo con la invención)

Se alimentó grasa amarilla fundida con una concentración de ácidos grasos de un 20 por ciento en peso y un 2 por ciento humedad, impurezas y sustancias insaponificables (MIU) a reactores de glicerólisis de tanque agitado continuo a 45,4 kg/min (100 libras por minuto (lbs/min)). La grasa se filtró y se valoró inmediatamente a medida que se alimentó al reactor de glicerólisis. Se añadió glicerina a una tasa de 5,9 kg/min (13 lbs/min). La temperatura de la grasa y la mezcla de glicerina se aumentó a 210 °C a medida que se alimentó al primero de los reactores de tanque agitado continuo de glicerólisis. En el reactor, la presión se redujo a 13,8 kPa (2 psia) y la temperatura se mantuvo 210 °C. El vaso estaba equipado con un agitador de alta intensidad para mantener los líquidos inmiscibles en contacto. El vapor de agua producido por la reacción se retiró a través de purgas en la cabecera del reactor. El tiempo de residencia en cada uno de los reactores de glicerólisis fue de 2,5 horas. La conversión de ácidos grasos en glicéridos en el primer vaso fue de un 85 por ciento. La concentración de ácidos grasos que abandona el segundo reactor se mantuvo en un 0,5 por ciento p/p.

El producto de los reactores de glicerólisis se enfrió a 50 °C y se alimentó de forma continua a los reactores de transesterificación a los que se añadió una solución de hidróxido de potasio en metanol. El hidróxido de potasio se añadió a una tasa de 0,499 kg/min (1,1 lbs/min) y se mezcló con 9,98 kg/min (22 lbs/min) de metanol. La transesterificación tuvo lugar en dos reactores de tanque agitado continuo en serie, cada uno con un tiempo de residencia de dos horas.

El producto transesterificado se alimentó a continuación a un tanque de separación de fases donde la mayoría de los ésteres de metilo de ácidos grasos, una pequeña cantidad de glicéridos sin reaccionar y una pequeña concentración del metanol sin reaccionar flotaron en la parte superior. La glicerina, la mayoría del metanol sin reaccionar, cierta

cantidad de ésteres de metilo de ácidos grasos, el hidróxido de potasio y los jabones se hundieron en el fondo. El fondo, o la fase pesada se envió a reactor de acidificación donde el catalizador de hidróxido de potasio añadido en la etapa de transesterificación se hizo reaccionar con 0,889 kg/min (1,96 lbs/min) de ácido fosfórico. Los jabones convertidos en ácidos grasos libres y el hidróxido de potasio se neutralizaron. El producto de esta acidificación fue fosfato monobásico de potasio, que no fue soluble en el sistema.

El precipitado de fosfato monobásico de potasio se retiró por filtración y el filtrado se alimentó a segundo tanque de separación de fase donde los ésteres de metilo de ácidos grasos y los ácidos grasos libres presentes en el filtrado flotaron en la parte superior y la glicerina y el metanol se hundieron en el fondo. La fase de la parte superior, o ligera, se mezcló con la fase ligera del primer tanque de separación de fases y se alimentó a la columna de fraccionamiento de ésteres de metilo de ácidos grasos. El pH de la fase pesada se ajustó de vuelta a 7,5 con hidróxido de potasio y se alimentó a la columna de fraccionamiento de glicerina.

La columna de fraccionamiento de glicerina recuperó 4,5 kg/min (10 lbs/min) de metanol y 8,2 kg/min (18 lbs/min) de glicerina. La glicerina producida fue más de un 95 por ciento pura con concentraciones no detectables de sales y metanol. Esta corriente de glicerina se dividió en dos corrientes: 5,9 kg/min (13 lbs/min) se recicló de vuelta al tanque de alimentación de glicerina para la reacción de glicerólisis y 2,3 kg/min (5 lbs/min) se bombeó a través de la columna de decoloración y se recogió para comercializarse.

Las dos corrientes de fase ligera se alimentaron a la columna de fraccionamiento de ésteres de metilo de ácidos grasos donde se recuperaron 0,9 kg/min (2 lbs/min) de metanol y se produjeron 41,7 kg/min (92 lbs/min) de ésteres de metilo de ácidos grasos que cumplen con la norma ASTM D 6751-02 (Especificación estándar para combustible biodiesel (B100) de mezclas para combustibles destilados).

Ejemplo N.º 2 (no está de acuerdo con la invención)

Se alimentó sebo no comestible blanqueable con una concentración de ácidos grasos de un 4 por ciento en peso y un 0,5 por ciento de MIU (humedad, impurezas y sustancias insaponificables) a un reactor de tanque agitado continuo a 45,4 kg/min (100 lbs/min). La grasa se filtró y se valoró de forma continua a medida que se alimentó a los reactores de glicerólisis. Se añadió glicerina a una tasa de 1,2 kg/min (2,6 lbs/min). La temperatura de la grasa y la mezcla de glicerina se aumentó a 210 °C a medida que se alimentó al primero de los reactores de tanque agitado continuo de glicerólisis. En el reactor, la presión se redujo a 13,8 kPa (2 psia) y se mantuvo la temperatura. El vaso se equipó con un agitador para mantener los líquidos inmiscibles en contacto. El vapor de agua producido por la reacción se retiró a través de purgas en el cabezal del reactor. El tiempo de residencia en cada uno de los reactores de glicerólisis fue de 2,5 horas. La conversión de ácidos grasos en glicéridos en el primer vaso fue de un 92 por ciento. La concentración de ácidos grasos que abandona el segundo reactor se mantuvo en un 0,5 por ciento en peso.

El producto de los reactores de glicerólisis se enfrió a 50 °C y se alimentó a los reactores de transesterificación a los que se añadió una solución de hidróxido de potasio en metanol. El hidróxido de potasio se añadió a una tasa de 0,45 kg/min (1,0 lbs/min) y se mezcló con 9,98 kg/min (22 lbs/min) de metanol. La transesterificación tuvo lugar en dos reactores de tanque agitado continuo en serie, cada uno con un tiempo de residencia de dos horas.

El producto de transesterificación se alimentó a continuación a un tanque de separación de fases donde la mayoría de los ésteres de metilo de ácidos grasos y una pequeña concentración del metanol sin reaccionar flotaron en la parte superior. La glicerina, la mayoría del metanol sin reaccionar, cierta cantidad de ésteres de metilo de ácidos grasos, el hidróxido de potasio y los jabones se hundieron en el fondo.

La fase del fondo, o fase pesada, se envió a un reactor de acidificación donde el catalizador de hidróxido de potasio añadido en la operación de transesterificación se hizo reaccionar con 0,812 kg/min (1,79 lbs/min) de ácido fosfórico. Los jabones se convirtieron de nuevo en ácidos grasos y el hidróxido de potasio se neutralizó. El producto de esta acidificación fue fosfato monobásico de potasio, que no fue soluble en este sistema.

El precipitado de fosfato monobásico de potasio se retiró por filtración y el filtrado se alimentó a un segundo tanque de separación de fases donde los ésteres de metilo de ácidos grasos y los ácidos grasos libres flotaron en la parte superior y la glicerina y el metanol se hundieron en el fondo. La fase superior, o ligera, se mezcló con la fase ligera del primer tanque de separación de fases y se alimentó a la columna de fraccionamiento de ésteres de metilo de ácidos grasos. El pH de la fase pesada se ajustó a 7,8 con 0,045 kg/min (0,1 lbs/min) de hidróxido de potasio y se alimentó a la columna de fraccionamiento de glicerina.

La columna de fraccionamiento de glicerina recuperó 4,5 kg/min (10 lbs/min) de metanol y 4,6 kg/min (10,2 lbs/min) de glicerina. La glicerina producida fue más de un 95 por ciento pura con concentraciones no detectables de sales y metanol. La corriente de glicerina se dividió en dos corrientes: 1,18 kg/min (2,6 lbs/min) se recicló de vuelta al tanque de alimentación de glicerina para la reacción de glicerólisis y 3,45 kg/min (7,6 lbs/min) se recogió para comercializarse.

Las dos corrientes de fase ligera se alimentaron a la columna de fraccionamiento de ésteres de metilo de ácidos grasos en la que se recuperaron 0,95 kg/min (2,1 lbs/min) de metanol y se produjeron 42,2 kg/min (93 lbs/min) de ésteres de metilo de ácidos grasos cumplen con la norma ASTM D 6751-02 (Especificación estándar para combustible biodiesel (B100) de mezclas para combustibles destilados).

5

Ejemplo N.º 3 (no está de acuerdo con la invención)

Se alimentó aceite de haba de soja de calidad alimentaria desengomado con una concentración de ácidos grasos de un 0,5 por ciento en peso y un 0,5 por ciento de MIU (humedad, impurezas y sustancias insaponificables) a una cámara de acondicionamiento a 45,4 kg/min (100 lbs/min). La grasa se filtró y se valoró de forma continua a medida que se transfirió desde el acondicionador de materia prima. Debido a la baja concentración de ácidos grasos libres, la sección de glicerólisis del proceso se circunvaló cuando se usó esta materia prima.

10

La concentración de ácidos grasos que entra en los reactores de transesterificación fue de un 0,5 por ciento en peso. El hidróxido de potasio se añadió a una tasa de 0,45 kg/min (1,0 lbs/min) y se mezcló con 9,98 kg/min (22 lbs/min) de metanol. La transesterificación tuvo lugar en dos reactores de tanque agitado continuo en serie, cada uno con un tiempo de residencia de dos horas.

15

El producto de transesterificación se alimentó a continuación a un tanque de separación de fases donde la mayoría de los ésteres de metilo de ácidos grasos y una pequeña concentración del metanol o sin reaccionar flotaron en la parte superior. La glicerina, la mayoría del metanol sin reaccionar, cierta cantidad de ésteres de metilo de ácidos grasos, el hidróxido de potasio y los jabones se hundieron en el fondo.

20

La fase del fondo, o pesada, se envió a un reactor de acidificación donde el catalizador de hidróxido de potasio añadido en la operación de transesterificación se hizo reaccionar con 0,798 kg/min (1,76 lbs/min) de ácido fosfórico. El pH de la solución disminuyó, y el producto de esta acidificación fue fosfato monobásico de potasio, que no fue soluble en este sistema.

25

El precipitado se retiró por filtración a 0,998 kg/min (2,2 lbs/min) y el filtrado se alimentó a un tanque de separación de fases en el que los ésteres de metilo de ácidos grasos y los ácidos grasos libres flotaron en la parte superior y la glicerina y el metanol se hundieron en el fondo. La fase superior, o ligera, se mezcló con la fase ligera del primer tanque de separación de fases y se alimentó a la columna de fraccionamiento de ésteres de metilo de ácidos grasos. La fase pesada se transfirió a otro tanque y el pH se ajustó a 7,4 con 0,045 kg/min (0,1 lbs/min) de hidróxido de potasio. A continuación, la mezcla de glicerina/metanol se alimentó a la columna de fraccionamiento de glicerina.

30

35

La columna de fraccionamiento de glicerina recuperó 4,5 kg/min (10 lbs/min) de metanol y 3,86 kg/min (8,5 lbs/min) de glicerina. La glicerina producida tenía una pureza mayor de un 95 por ciento con concentraciones no detectables de sales y metanol. La glicerina se recogió para comercializarse.

40

Las dos corrientes de fase ligera se alimentaron a la columna de fraccionamiento de ésteres de metilo de ácidos grasos en la que se recuperaron 0,95 kg/min (2,1 lbs/min) de metanol y se produjeron 42,2 kg/min (93 lbs/min) de ésteres de metilo de ácidos grasos que cumplen con la norma ASTM D 6751-02 (Especificación estándar para combustible biodiesel (B100) de mezclas para combustibles destilados).

45

Ejemplo N.º 4 (no está de acuerdo con la invención)

Se alimentó grasa de trampa fundida con una concentración de ácidos grasos de un 68 por ciento en peso y un 5 % de MIU (humedad, impurezas y sustancias insaponificables) a la invención a 45,4 kg/min (100 lbs/min). La grasa se filtró y se valoró de forma continua a medida que se alimentó a los reactores de glicerólisis. Se añadió glicerina a una tasa de 19,96 kg/min (44 lbs/min). La temperatura de la grasa y la mezcla de glicerina se aumentó a 210 °C a medida que se alimentó al primero de los reactores de tanque agitado continuo de glicerólisis. En el reactor, la presión se redujo a 13,8 kPa (2 psia) y se mantuvo la temperatura. El vapor de agua producido por la reacción se retiró a través de purgas en el cabezal del reactor. El tiempo de residencia en cada uno de los reactores de glicerólisis fue de 3,5 horas. La conversión de ácidos grasos en glicéridos en el primer vaso fue de un 87 por ciento. La concentración de ácidos grasos que abandonan segundo reactor se mantuvo en un 0,5 por ciento en peso.

50

55

El producto de los reactores de glicerólisis se enfrió a 50 °C y se alimentó a los reactores de transesterificación donde se añadió una solución de hidróxido de potasio en metanol. El hidróxido de potasio se añadió a una tasa de 0,64 kg/min (1,4 lbs/min) y se mezcló con 9,5 kg/min (21 lbs/min) de metanol. La transesterificación tuvo lugar en dos reactores de tanque agitado continuo en serie, cada uno con un tiempo de residencia de dos horas.

60

El producto transesterificado se alimentó a continuación a un tanque de separación de fases donde la mayoría de los ésteres de metilo de ácidos grasos y un 10 por ciento del metanol sin reaccionar flotaron en la parte superior y la glicerina, la mayoría del metanol sin reaccionar, cierta cantidad de ésteres de metilo de ácidos grasos, el hidróxido de potasio y los jabones se hundieron en el fondo.

65

La fase del fondo, o pesada, se envió a un reactor de acidificación donde el catalizador de hidróxido de potasio añadido en la operación de transesterificación se hizo reaccionar con 1,111 kg/min (2,45 lbs/min) de ácido fosfórico. Los jabones se convirtieron de nuevo en ácidos grasos libres y el hidróxido de potasio se neutralizó. El producto de esta acidificación fue fosfato monobásico de potasio, que no fue soluble en este sistema.

El precipitado de fosfato monobásico de potasio se retiró por filtración a 1,41 kg/min (3,1 lbs/min) y el filtrado se alimentó a un segundo tanque de separación de fases donde los ésteres de metilo de ácidos grasos y los ácidos grasos libres flotaron en la parte superior y la glicerina y el metanol se hundieron en el fondo. La fase superior, o ligera, se mezcló con la fase ligera del primer tanque de separación de fases y se alimentó a la columna de fraccionamiento de ésteres de metilo de ácidos grasos. El pH de la fase pesada se ajustó de vuelta a 7,3 con 0,064 kg/min (0,14 lbs/min) de hidróxido de potasio y se alimentó a la columna de fraccionamiento de glicerina.

La columna de fraccionamiento de glicerina recuperó 4,5 kg/min (10 lbs/min) de metanol y 18,1 kg/min (40 lbs/min) de glicerina. La glicerina producida tenía una pureza mayor de un 95 por ciento con concentraciones no detectables de sales y metanol. Esta corriente de glicerina se recicló de vuelta al tanque de alimentación de glicerina para la reacción de glicerólisis y se añadió una cantidad adicional de 1,8 kg/min (4 lbs/min) de glicerina reciente al tanque de alimentación de glicerina para proporcionar suficiente alimentación de glicerina para la reacción de glicerólisis.

Las dos corrientes de fase ligera se alimentaron a la columna de fraccionamiento de ésteres de metilo de ácidos grasos en la que se recuperaron 0,95 kg/min (2,1 lbs/min) de metanol y se produjeron 41,3 kg/min (91 lbs/min) de ésteres de metilo de ácidos grasos que cumplen con la norma ASTM D 6751-02 (Especificación estándar para combustible biodiesel (B100) de mezclas para combustibles destilados).

Ejemplo N.º 5 (no está de acuerdo con la invención)

Se alimentó grasa marrón fundida con una concentración de ácidos grasos de un 37 por ciento en peso y un 5 por ciento de MIU (humedad, impurezas y sustancias insaponificables) a la invención a 45,4 kg/min (100 lbs/min). La grasa se filtró y se valoró de forma continua a medida que se alimentó a los reactores de glicerólisis. Se añadió glicerina a una tasa de 10,9 kg/min (24 lbs/min). La temperatura de la grasa y la mezcla de glicerina se aumentó a 210 °C a medida que se alimentó al primero de los reactores de tanque agitado continuo de glicerólisis. En el reactor, la presión se redujo a 13,8 kPa (2 psia) y se mantuvo la temperatura. El vaso se equipó con un agitador para mantener los líquidos inmiscibles en contacto. El vapor de agua producido por la reacción se retiró a través de purgas en el cabezal del reactor. El tiempo de residencia en cada uno de los reactores de glicerólisis fue de 3,0 horas. La conversión de ácidos grasos en triglicéridos en el primer vaso fue de un 90 por ciento. La concentración de ácidos grasos que abandona el segundo reactor se mantuvo en un 0,5 por ciento en peso.

El producto de los reactores de glicerólisis se enfrió a 50 °C y se alimentó a los reactores de transesterificación donde se añadió una solución de hidróxido de potasio en metanol. El hidróxido de potasio se añadió a una tasa de 0,54 kg/min (1,2 lbs/min) y se mezcló con 9,5 kg/min (21 lbs/min) de metanol. La transesterificación tuvo lugar en dos reactores de tanque agitado continuo en serie, cada uno con un tiempo de residencia de dos horas.

El producto transesterificado se alimentó a continuación a un tanque de separación de fases donde la mayoría de los ésteres de metilo de ácidos grasos y un 10 por ciento del metanol sin reaccionar flotaron en la parte superior. La glicerina, la mayoría del metanol sin reaccionar, cierta cantidad de ésteres de metilo de ácidos grasos, el hidróxido de potasio y los jabones se hundieron en el fondo.

La fase del fondo, o pesada, se envió a reactor de acidificación donde el catalizador de hidróxido de potasio añadido en la transesterificación se hizo reaccionar con 0,966 kg/min (2,13 lbs/min) de ácido fosfórico. Los jabones se convirtieron de nuevo en ácidos grasos libres y el hidróxido de potasio se neutralizó. El producto de esta acidificación fue fosfato monobásico de potasio, que no es soluble en este sistema.

El precipitado de fosfato monobásico de potasio se retiró por filtración a 1,22 kg/min (2,7 lbs/min) y el filtrado se alimentó a un segundo tanque de separación de fases donde los ésteres de metilo de ácidos grasos y los ácidos grasos libres flotaron en la parte superior y la glicerina y el metanol se hundieron en el fondo. La fase superior, o ligera, se mezcló con la fase ligera del primer tanque de separación de fases y se alimentó a la columna de fraccionamiento de ésteres de metilo de ácidos grasos. El pH de la fase pesada se ajustó a 7,5 con 0,054 kg/min (0,12 lbs/min) de hidróxido de potasio y se alimentó a la columna de fraccionamiento de glicerina.

La columna de fraccionamiento de glicerina recuperó 4,5 kg/min (10 lbs/min) de metanol y 11,43 kg/min (25,2 lbs/min) de glicerina. La glicerina producida tenía una pureza de más de un 95 por ciento con concentraciones no detectables de sales y metanol. Esta corriente de glicerina se dividió en dos corrientes: 10,9 kg/min (24 lbs/min) se recicló de vuelta al tanque de alimentación de glicerina para la reacción de glicerólisis, y 0,54 kg/min (1,2 lbs/min) se recogió para comercializarse.

Las dos corrientes de fase ligera se alimentaron a la columna de fraccionamiento de ésteres de metilo de ácidos grasos en la que se recuperaron 0,91 kg/min (2,0 lbs/min) de metanol, y se produjeron 40,73 kg/min (89,8 lbs/min) de ésteres de metilo de ácidos grasos que cumplen con la norma ASTM D 6751-02 (Especificación estándar para combustible biodiesel (B100) de mezclas para combustibles destilados).

Ejemplo N.º 6

- Una materia prima que contenía aproximadamente un 0,3 por ciento en peso de ácidos grasos libres y aproximadamente un 99,3 por ciento en peso de glicéridos (siendo el resto agua y sólidos insolubles e insaponificables), a un caudal de aproximadamente 18,55 kg/h (40,9 libras por hora), se calentó a 50 °C y se añadió a una solución de hidróxido de potasio (1 por ciento del flujo de materia prima basado en el peso) en metanol (proporción estequiométrica 2:1 de metanol:ácidos grasos unidos en los glicéridos). La transesterificación tuvo lugar en un reactor de tanque agitado continuo individual con un tiempo de residencia de diez horas.
- El caudal de la corriente del efluente de transesterificación fue aproximadamente 22,82 kg/h (50,3 libras por hora) y consistió aproximadamente en un 79 % en peso de ésteres de metilo de ácidos grasos, un 8 por ciento en peso de glicerina, un 9 por ciento en peso de metanol, un 1,6 por ciento en peso de glicéridos, siendo el resto agua, sólidos insolubles e insaponificables, y jabones.
- Esta corriente se separó en un separador de flujo a través en una corriente de fase ligera y una corriente de fase pesada, teniendo la corriente de fase ligera un flujo de 18,82 kg/h (41,5 libras por hora) y una composición de aproximadamente un 94,26 por ciento en peso de ésteres de metilo de ácidos grasos, un 5,6 por ciento en peso de metanol, un 0,09 por ciento en peso de glicéridos y un 0,05 por ciento en peso de glicerina libre.
- Las concentraciones de glicerina libre en esta y las demás muestras de este ejemplo se determinaron usando una solución de ensayo enzimático proporcionada por Sigma-Aldrich, Inc. de St. Louis, MO en un kit con el código de producto BQP-02. Con este kit, se midió la glicerina libre mediante reacciones enzimáticas acopladas que produjeron finalmente un colorante de quinonaimina que muestra una absorbancia máxima a 540 nm. El pico de absorbancia se midió usando un espectrofotómetro Spectronic 20 de Bausch & Lomb. La corriente de fase ligera se analizó para la glicerina y se descubrió que contenía aproximadamente 490 ppm de glicerina en peso. La corriente de fase ligera se introdujo en una columna de destilación reactiva mantenida a 260 °C a una presión de 150 mmHg. La corriente de vapor de cabecera de la columna se condensó, produciendo una corriente líquida con un caudal de aproximadamente 0,95 kg/h (2,1 libras por hora), que consistió principalmente en metanol con un contenido de glicerina de 135 ppm. La corriente líquida de fondo, que tenía un caudal de aproximadamente 17,83 kg/h (39,3 libras por hora), consistió en aproximadamente un 98,5 por ciento en peso de ésteres de metilo de ácidos grasos, un 1,5 por ciento en peso de glicéridos, y solo 3 ppm de glicerina. La destilación reactiva a la que se hace referencia en este párrafo se presenta esquemáticamente en la Figura 6.
- Los caudales gravimétricos calculados usando estos análisis de glicerina libre en la alimentación en la columna frente a las corrientes de cabecera y de fondo indicaron que se hizo reaccionar aproximadamente un 98 por ciento de la glicerina en otros restos en la columna de destilación en lugar de fluir simplemente a las corrientes de cabecera o de fondo.
- Esta corriente líquida de fondo se refinó adicionalmente para producir una corriente de biodiesel de ésteres de metilo de ácidos grasos que cumplen con la norma ASTM D 6751-06 S15 (Especificación estándar para combustible biodiesel (B100) de mezcla para combustibles destilados).

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para producir biodiesel a partir de glicéridos que comprende:

- 5 (A) hacer reaccionar glicéridos con al menos un alcohol en una reacción de transesterificación para producir una corriente de efluente de transesterificación que contiene ésteres de alquilo de ácidos grasos y glicerina;
(B) separar la corriente de efluente de transesterificación en una primera corriente rica en ésteres de alquilo de ácidos grasos y una corriente rica en glicerina;
(C) recuperar una primera corriente de biodiesel;

10 en el que la primera corriente rica en ésteres de alquilo de ácidos grasos se purifica por destilación reactiva en la que los ésteres de ácidos grasos se separan de la glicerina residual y del alcohol mientras que la glicerina residual reacciona simultáneamente con ácidos grasos para producir glicéridos.

15 2. El proceso de la reivindicación 1, en el que al menos una parte de la primera corriente de biodiesel se somete además a una segunda destilación o separación no evaporativa para producir una segunda corriente de biodiesel purificada y una corriente de producto secundario de combustible.

20 3. El proceso de la reivindicación 1 o 2, en el que la segunda destilación o separación no evaporativa se lleva a cabo en al menos un evaporador de película delgada agitada o al menos un evaporador de película delgada en caída.

4. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que se recupera una corriente de alcohol húmedo durante la purificación de la corriente enriquecida en glicerina.

25 5. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende además separar de al menos una parte de la primera corriente de biodiesel una corriente rica en ácidos grasos libres y/o glicéridos y/o una segunda corriente rica en ésteres de ácidos grasos.

30 6. El proceso de la reivindicación 5, en el que los ácidos grasos libres en la corriente enriquecida en ácidos grasos libres y/o glicéridos se convierten en glicéridos y se hacen reaccionar para producir una corriente de efluente de transesterificación de la etapa (A).

35 7. El proceso de la reivindicación 5, en el que la segunda corriente rica en ésteres de ácidos grasos se somete además a la segunda etapa de destilación o separación no evaporativa.

8. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el proceso es continuo.

9. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el alcohol es metanol.

40 10. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que prevalece al menos una de las siguientes condiciones:

45 (a) la primera corriente enriquecida en ésteres de alquilo de ácidos grasos se purifica por destilación o fraccionamiento en una columna operada a una presión inferior a aproximadamente 206,8 mbar (3 libras por pulgada cuadrada) absoluta y/o a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 180 °C a aproximadamente 290 °C;

50 (b) los ésteres de alquilo de ácidos grasos y la glicerina de la etapa (A) se producen haciendo reaccionar los glicéridos con al menos un alcohol en un reactor de transesterificación y en el que además se añade al menos un alcohol al reactor de transesterificación en una cantidad que es mayor que la cantidad estequiométrica de alcohol requerida para la transesterificación; o

55 (c) al menos una parte de la primera corriente de biodiesel recuperada en la etapa (C) se somete además a una segunda destilación o separación no evaporativa para producir una segunda corriente de biodiesel purificada y una corriente de producto secundario de combustible, en el que la corriente de producto secundario de combustible se separa además en una corriente enriquecida en glicéridos.

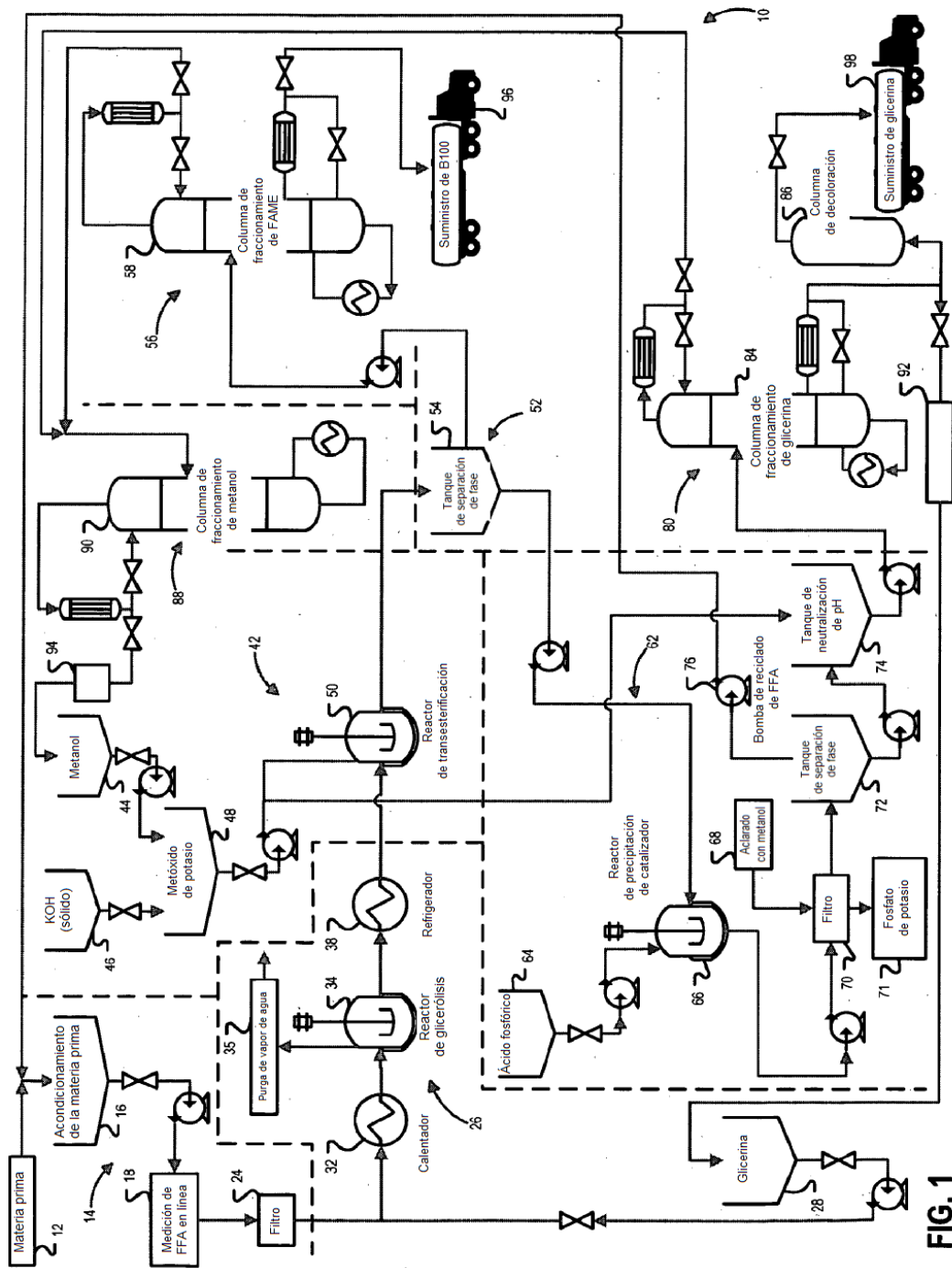


FIG. 1

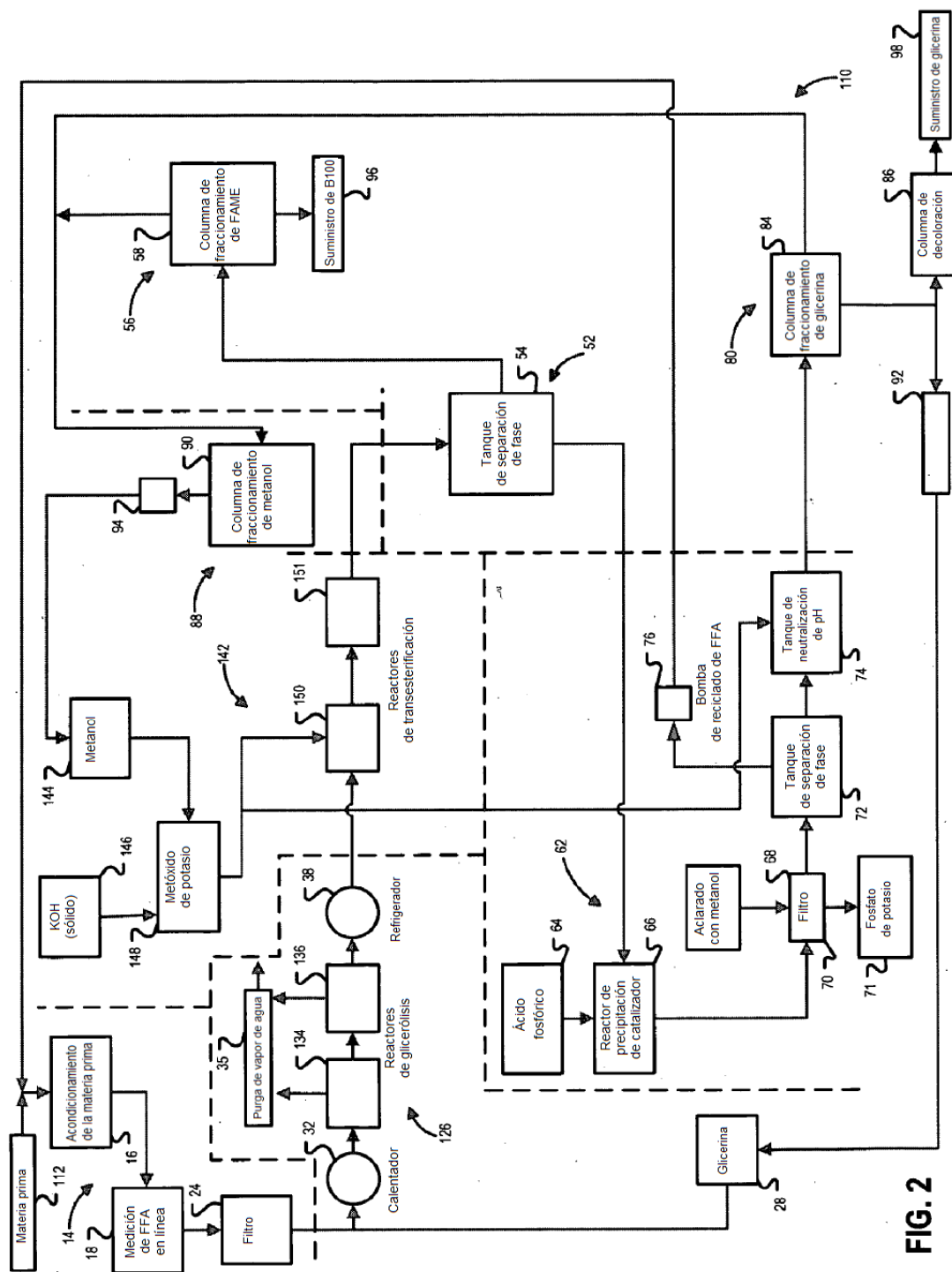


FIG. 2

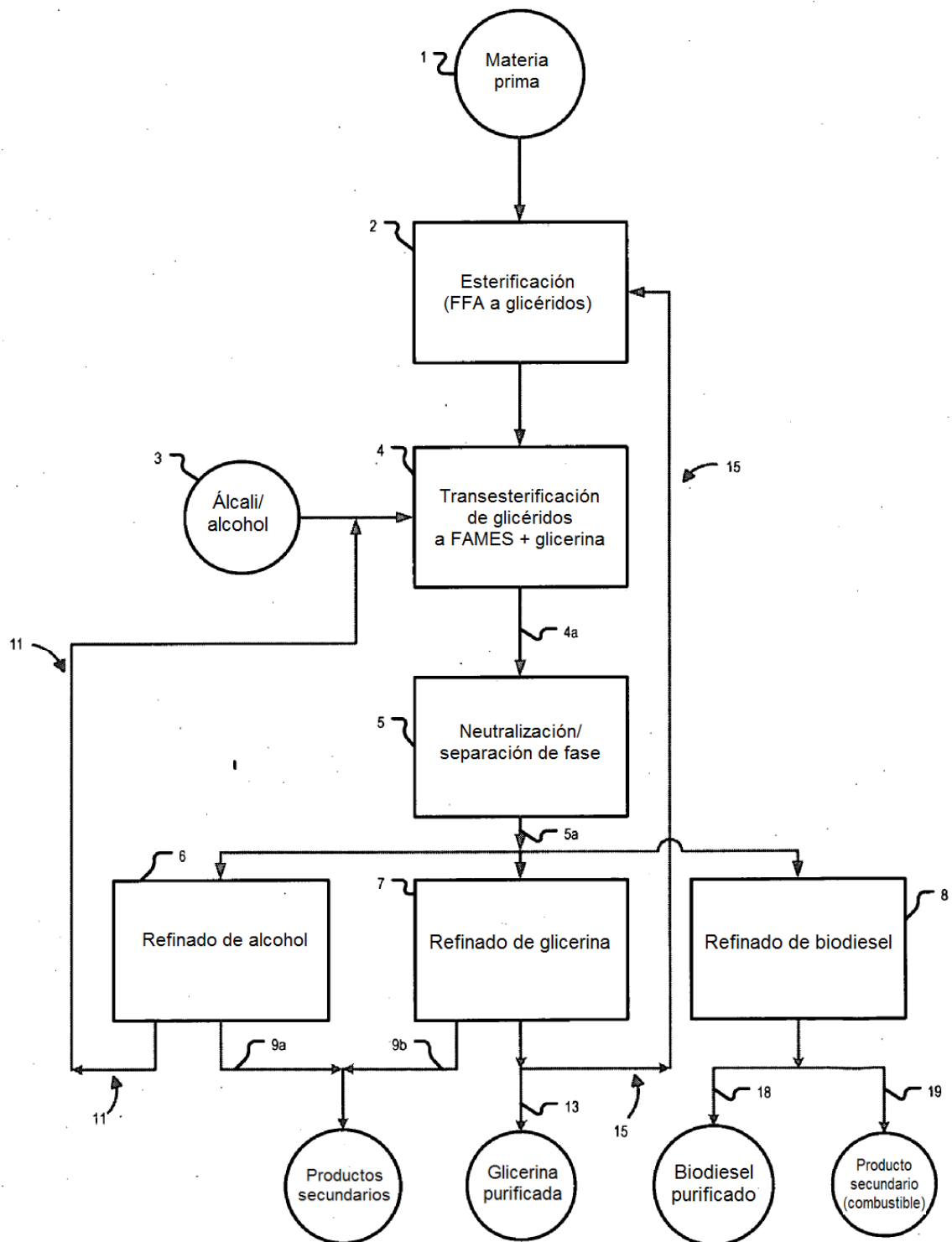


FIG. 3

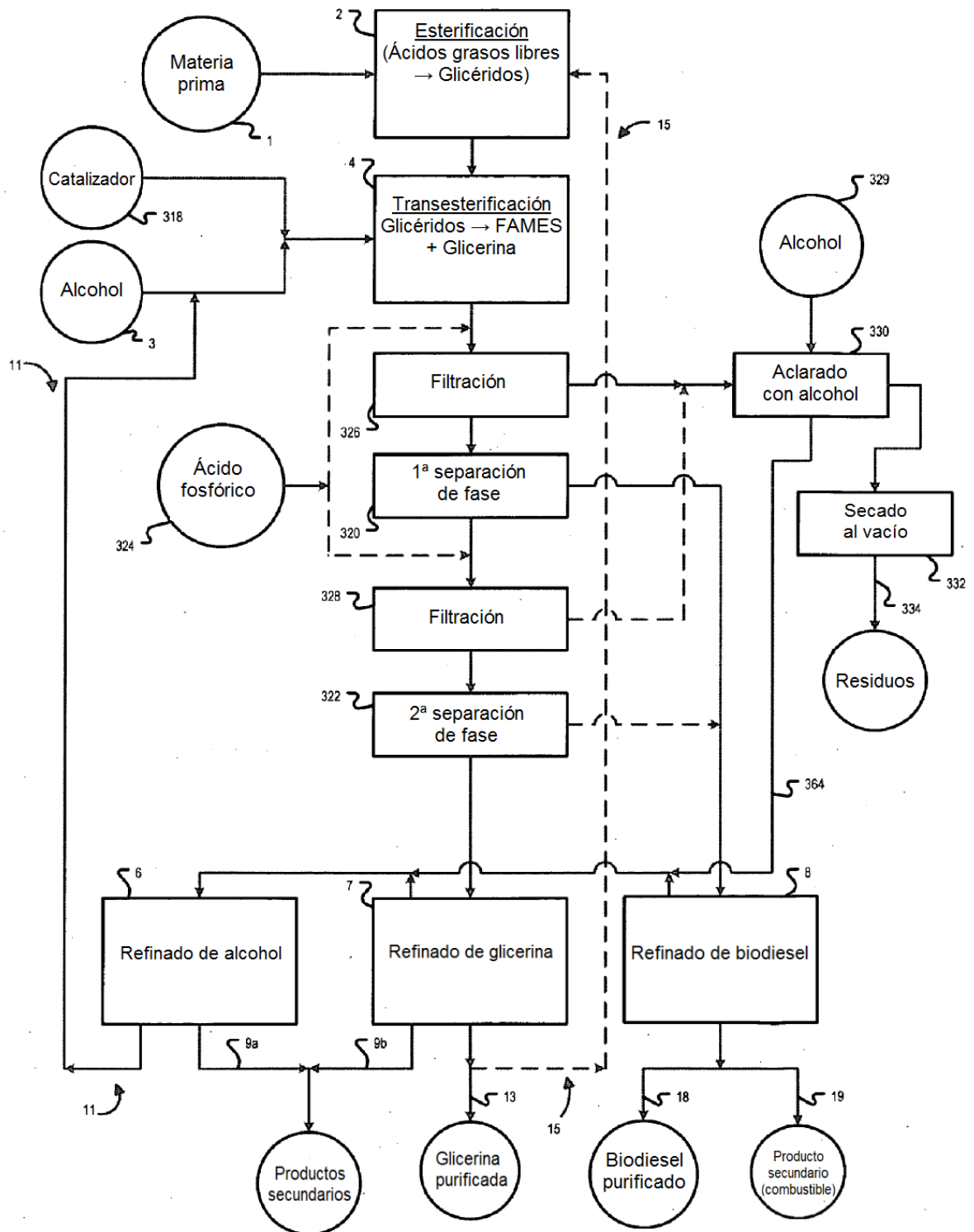


FIG. 4

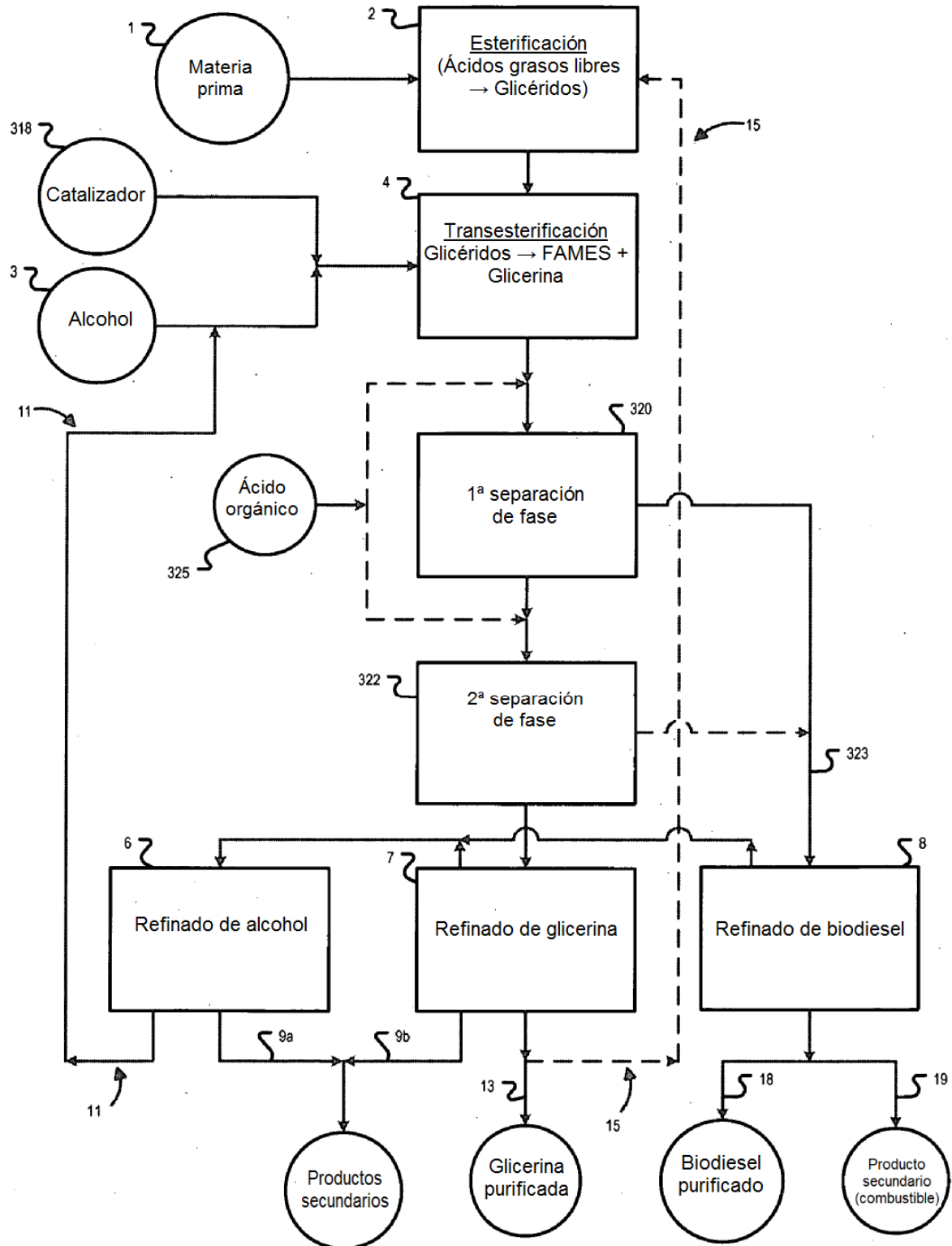


FIG. 5

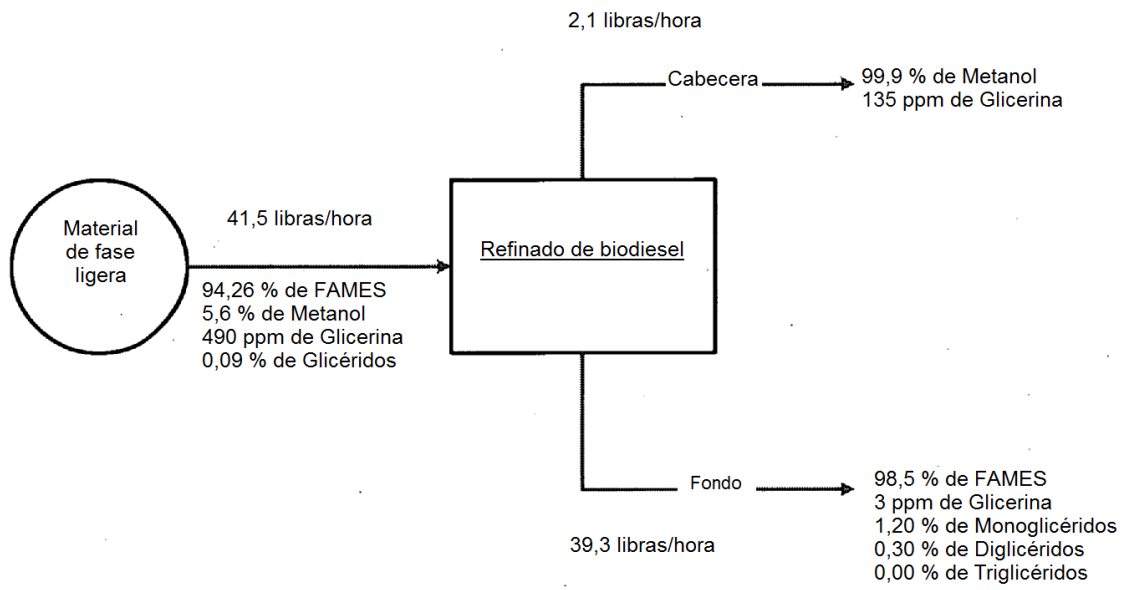


FIG. 6

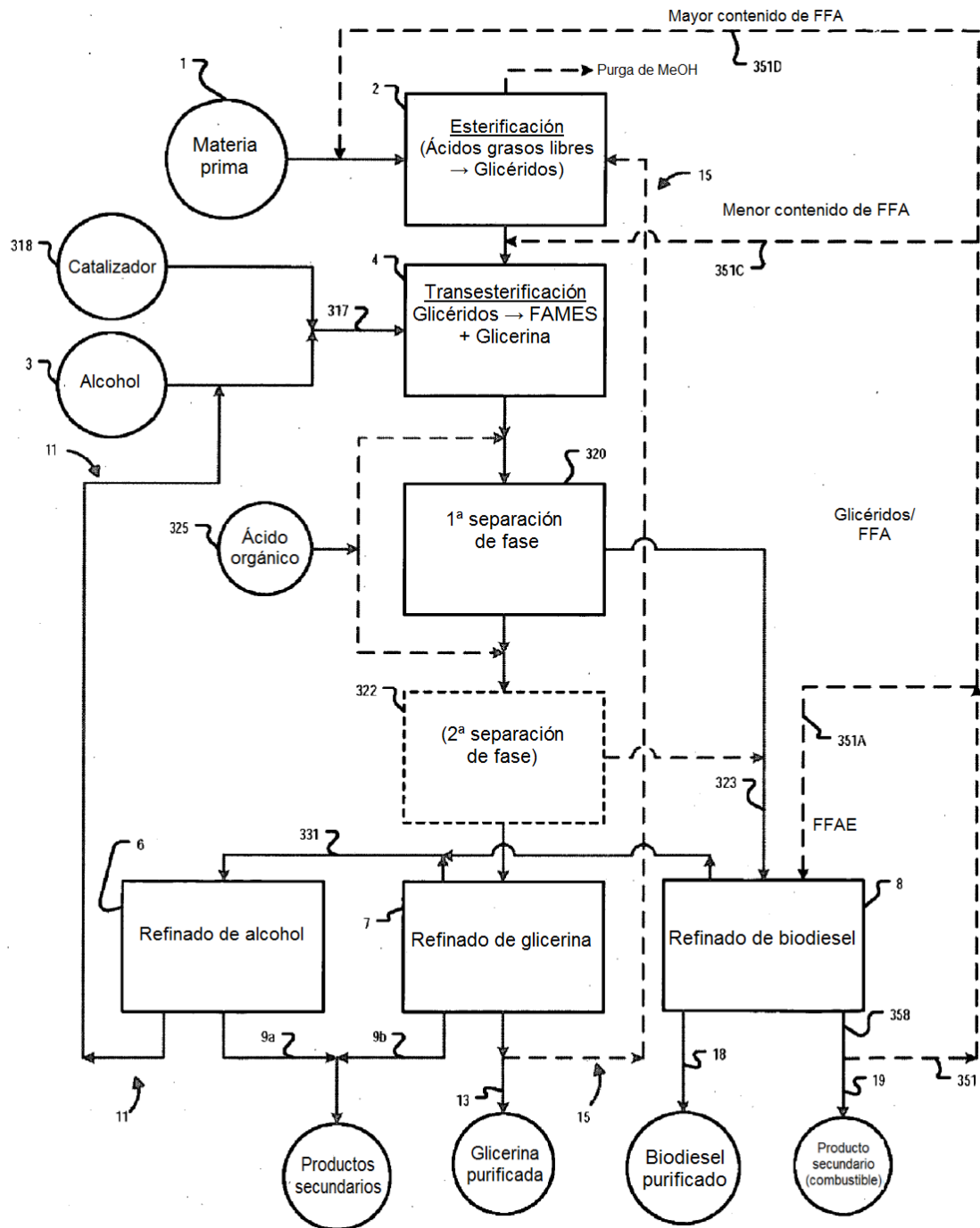


FIG. 7

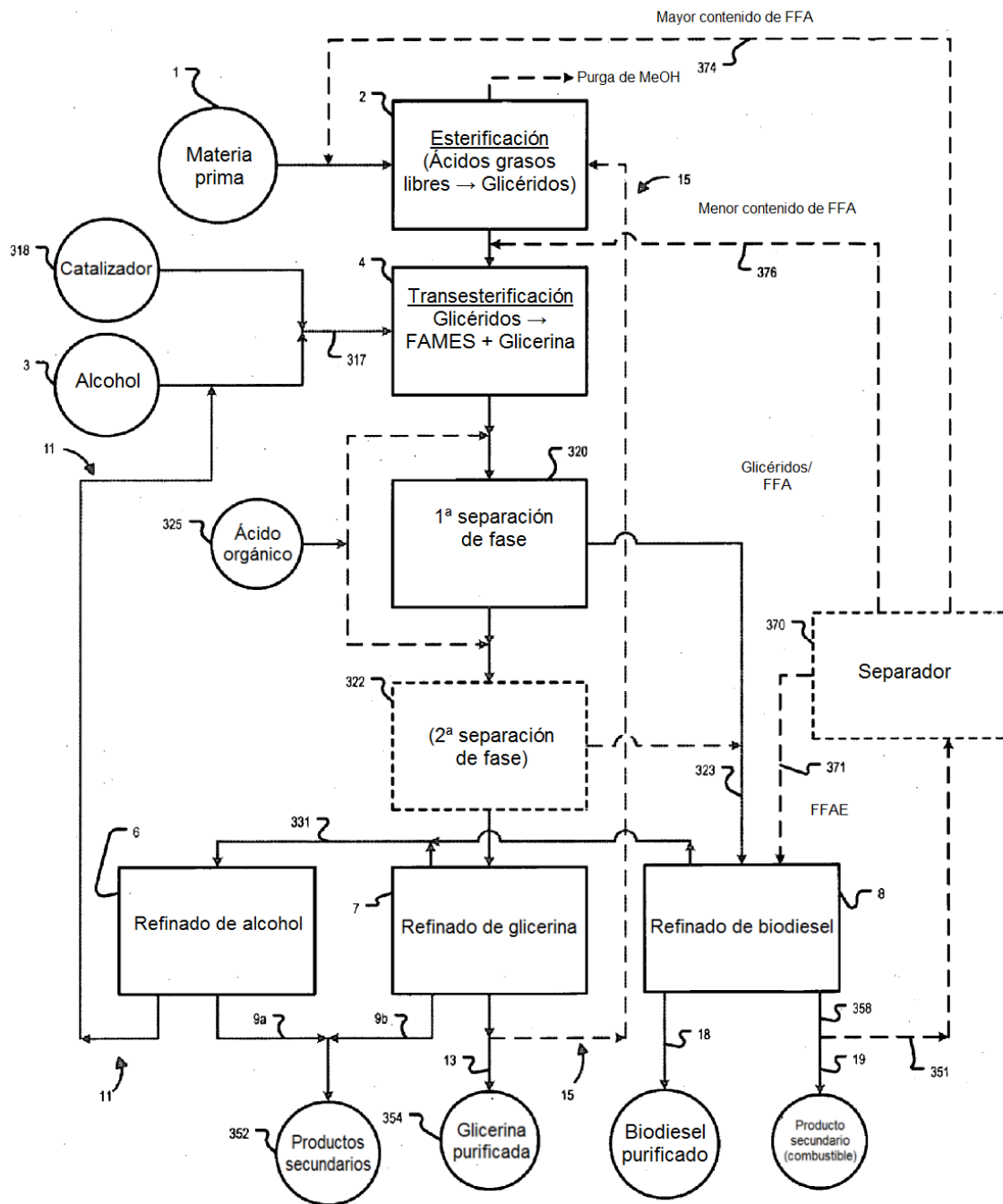


FIG. 8

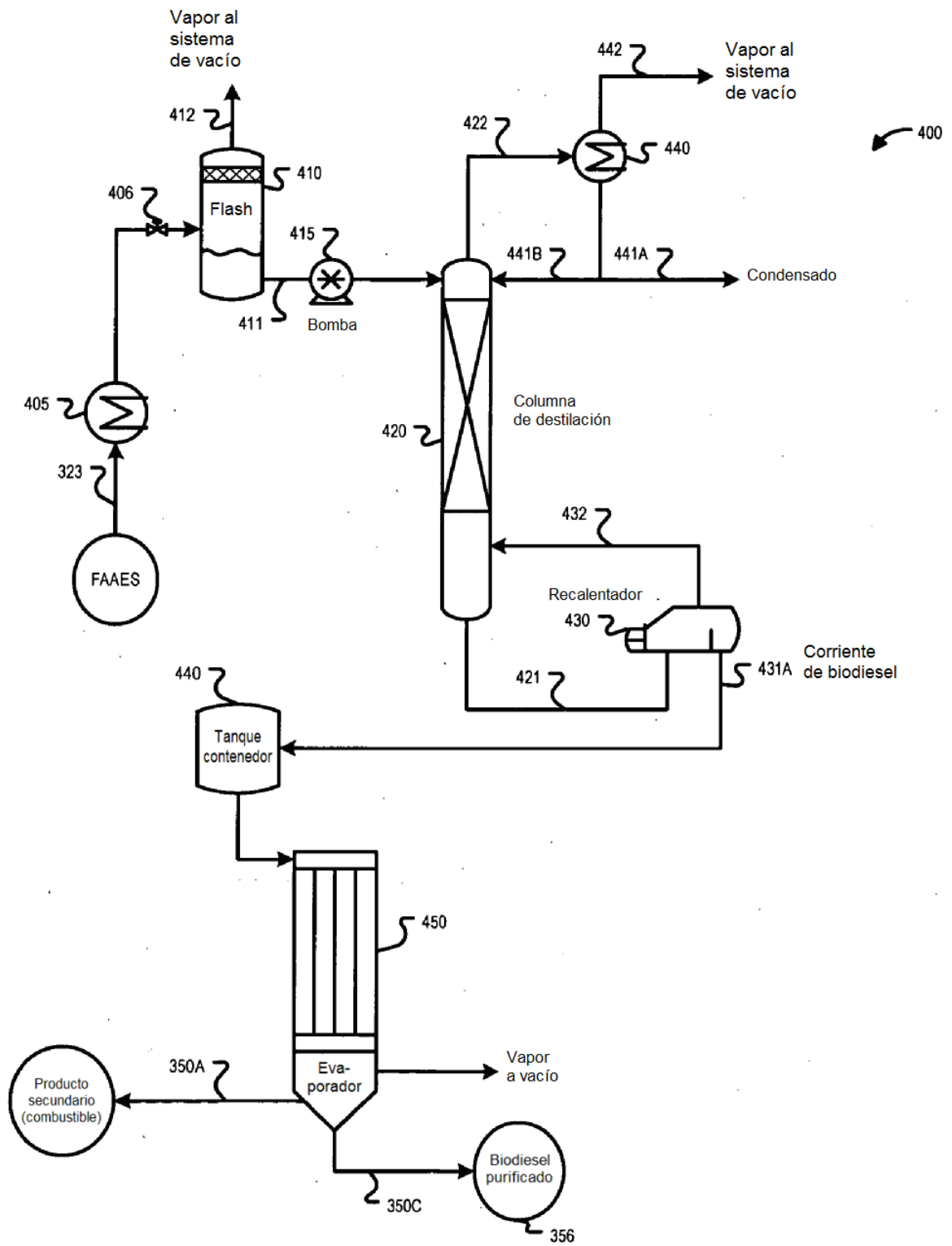


FIG. 9

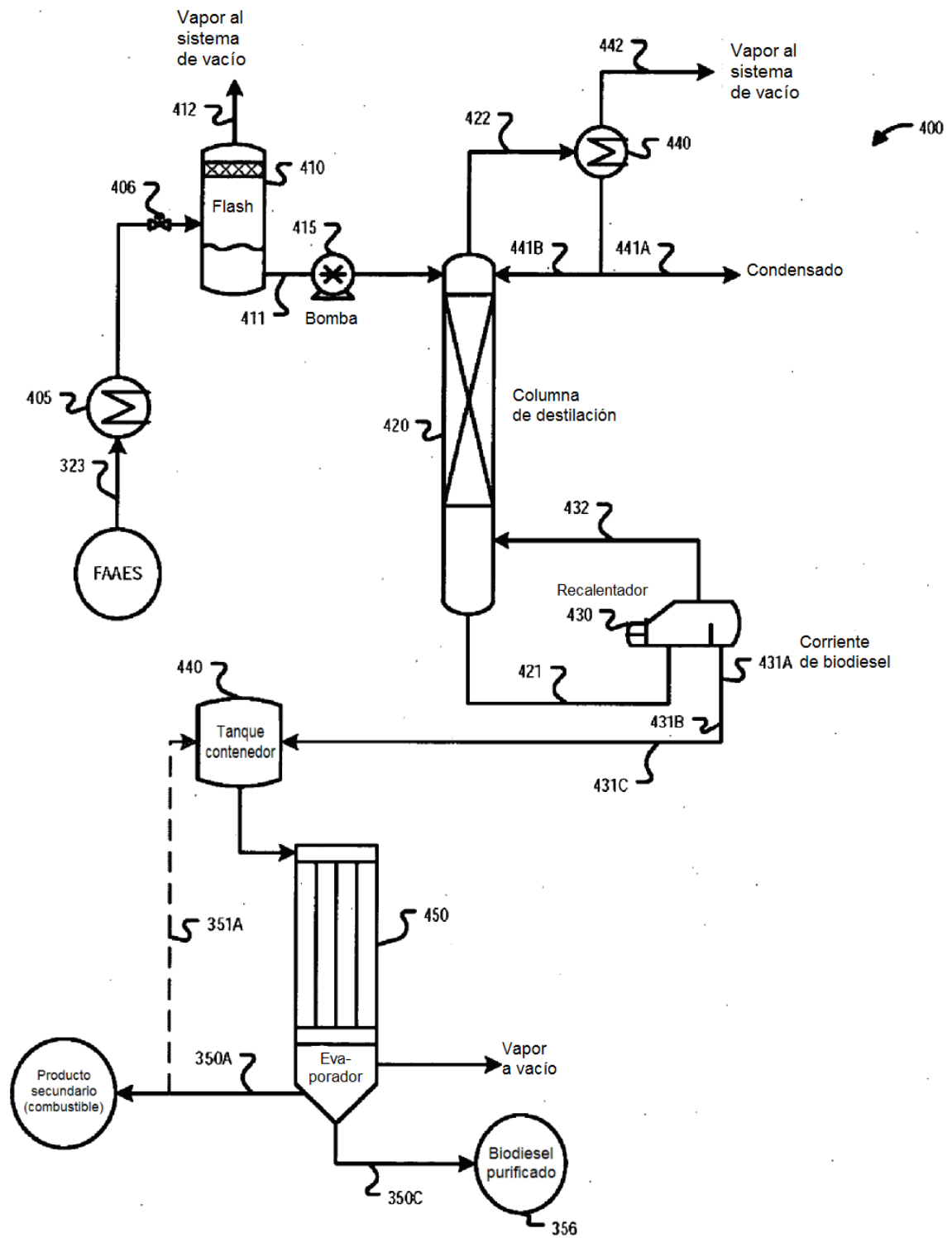


FIG. 10

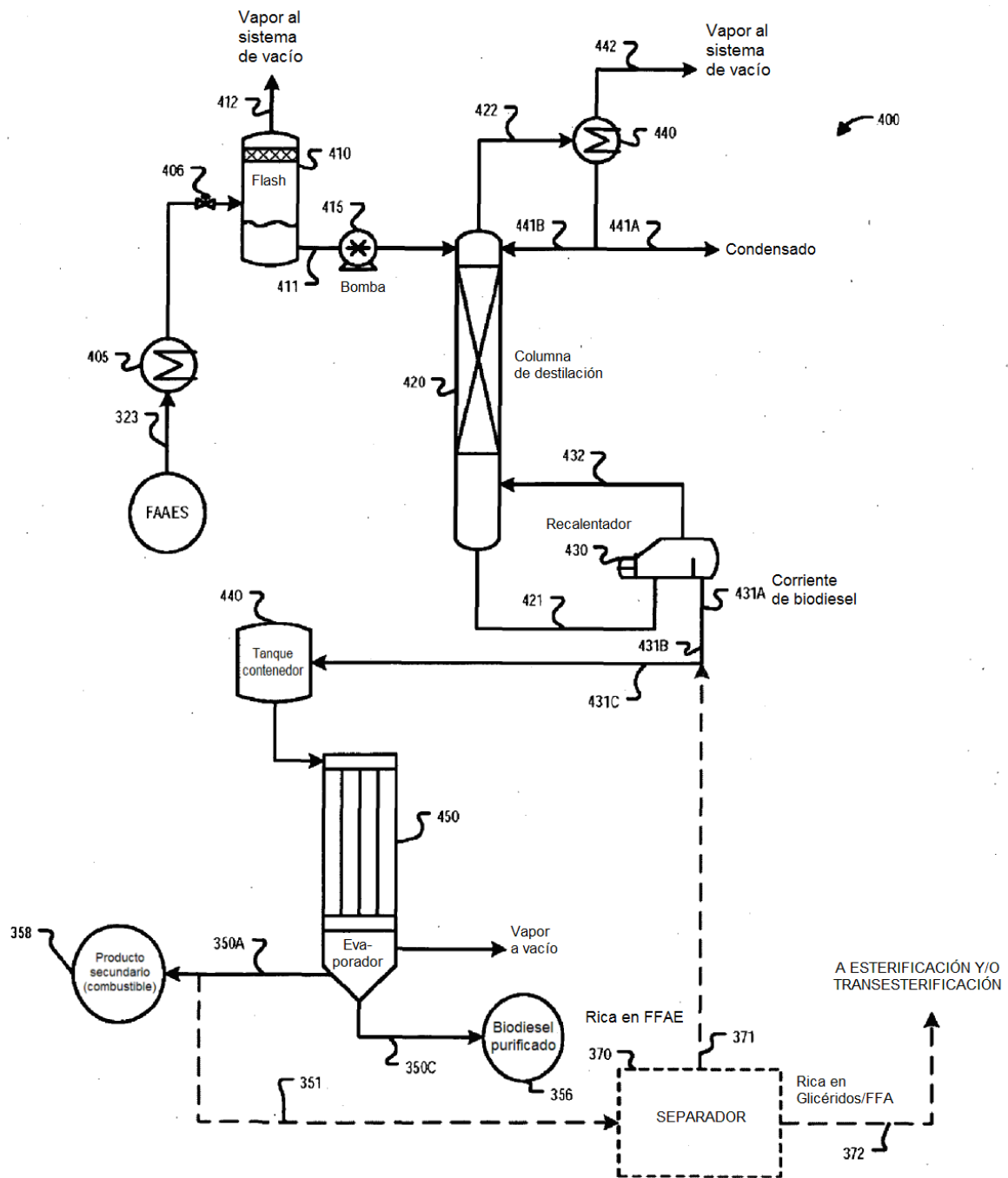


FIG. 11

